

**Darstellung und Untersuchung
anthocyanidinähnlicher Pyryliumsalze**

Vinzenz Hille



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555216_0080

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG
ANTHOCYANIDINÄHNLICHER PYRYLIUMSALZE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Vinzenz Hille

aus

Großschönau

März 1958



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1958

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Februar 1956 im Institut für organische Chemie der Phil. -theol. Hochschule Regensburg begonnen und im Dezember 1957 im Chemischen Laboratorium der Universität München beendet.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages,

herzlich für seine Anregungen und für die mir stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Weiterhin bin ich Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab und Herrn Prof. Dr. M. Schmeisser für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse und für die Förderung meiner Ausbildung zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung und Problemstellung	1
Theoretischer Teil	
I.) Versuchsplanung	2
Theoretische Überlegungen	2
Synthetische Verfahren	3
a) Darstellung von 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen	4
b) Darstellung von 4-Phenyl-benzopyryliumsalzen	5
II.) Synthesen	7
A.) Ausgangssubstanzen	7
Versuch zur Darstellung von 2-Methyl-5-methoxy-chromon	7
5-Methoxy-chromon-carbonsäure (2) und 5-Methoxy-chromon	8
p-Brom-anisol	9
B.) 2-Phenyl-benzopyryliumsalze	9
7,2'-Dihydroxy- bzw. 7,3'-Dihydroxy- bzw. 7,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	9
5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	10
Versuch zur Darstellung von 5,2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	13
7-Hydroxy-2'-methoxy- und 7-Hydroxy-4'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	13
7-Methoxy-2'-hydroxy- und 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	14
7,2'-Dimethoxy- und 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	15
Hydroxy-methoxy- und Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorate	16
C.) 4-Phenyl-benzopyryliumsalze	16
7,4'-Dimethoxy-, 7,2'-Dimethoxy-, 5,4'-Dimethoxy- und 5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat	16
Versuche zur Entmethylierung der Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorate	19
III.) Diskussion der Absorptionskurven	20

Praktischer Teil

I.) Synthesen von Ausgangssubstanzen	43
Versuche zur Darstellung von 2-Methyl-5-methoxychromon	43
5-Methoxy-chromon-carbonsäure(2)	43
5-Methoxy-chromon	44
5-Hydroxy-chromon	44
7-Methoxy-chromon	45
4-Brom-anisol	46
II.) Synthesen von 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen	46
7, 2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	46
7, 3'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	47
7, 4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	47
Versuche zur Darstellung von 5, 2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzo- pyryliumchlorid	48
Versuch zur Darstellung von 5, 4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzo- pyryliumchlorid	49
5, 4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	49
7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	50
7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat	50
7-Methoxy-2'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	50
7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	51
7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat	51
7, 2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	51
7, 2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat	52
7, 4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid	52
7, 4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat	52
III.) Synthesen von 4-Phenyl-benzopyryliumsalzen	53
7, 2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat	53
7, 4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat	53
5, 2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat	54
5, 4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat	54
Versuche zur Entmethylierung des 7, 2'-Dimethoxy- 4-phenyl-benzopyryliumperchlorats	55
Versuche zur Entmethylierung des 7, 4'-Dimethoxy-, 5, 2'-Dimeth- oxy- und 5, 4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorats	56
IV.) Durchführung der Absorptionsmessungen	56
Tabellen	57
Literaturverzeichnis	82

Einleitung und Problemstellung

Die Vielfalt der Blütenfarben wird durch eine verhältnismässig geringe Anzahl von Farbstoffen hervorgerufen, die chemisch sehr nahe verwandt sind und deren Isolierung und Strukturaufklärung wir den grundlegenden Arbeiten und Untersuchungen R. Willstätters¹⁾ verdanken. Diese Blütenfarbstoffe, die man als Anthocyane bezeichnet, sind Glykoside mehrfach hydroxylierter, zum Teil auch methoxylierter 2-Phenyl-benzopyryliumsalze, die beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlenhydrat und die eigentliche Farbstoffkomponente, das sogenannte Anthocyanidin gespalten werden. Es handelt sich bei den Anthocyanidinen also um reine 2-Phenyl-benzopyryliumsalze, die mehrere Hydroxylgruppen tragen, von denen ein Teil auch methyliert sein kann. Da die natürlich vorkommenden Anthocanidine alle das gleiche Grundgerüst tragen und sich nur in der Zahl und Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden, müssen diese Hydroxylgruppen für den Farbcharakter der einzelnen Anthocyanidine verantwortlich sein.

Es erhebt sich in diesem Zusammenhang die Frage, wie sich die Stellung der Hydroxylgruppen auf den Farbcharakter auswirkt, das heisst, welche der vielen vorhandenen Hydroxylgruppen für den Farbstoffcharakter wichtig sind. Wie leicht einzusehen ist, können für diese Untersuchungen die natürlich vorkommenden Anthocyanidine nicht herangezogen werden, da sie sämtlich eine zu grosse Zahl von Hydroxylgruppen aufweisen, so dass man aus ihnen nicht auf die Bedeutung einzelner Hydroxylgruppen Rückschlüsse ziehen kann.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, geeignete Modellsubstanzen mit möglichst wenig Hydroxylgruppen zu synthetisieren und an Hand der Absorptionsspektren dieser synthetischen Anthocyanidine den Einfluss der einzelnen Hydroxylgruppen auf den Farbstoffcharakter nachzuweisen.

Ferner ist die Beantwortung der Frage von Interesse, wie sich die Farbeigenschaften beim schrittweisen Ersatz der Hydroxylgruppen durch Methoxylgruppen ändern und wie die Verhältnisse bei den Phenylbenzopyryliumsalzen liegen, bei denen der Phenylrest nicht wie bei den natürlich vorkommenden Anthocyanidinen in 2-Stellung, sondern in 4-Stellung, also in p-Stellung zum Oxoniumsauerstoff am Benzopyryliumrest steht. Es wurden daher zum Schluss noch einige Substanzen dieses etwas abgeänderten Anthocyanidintypus synthetisiert und in die Untersuchungen einbezogen.

THEORETISCHER TEIL

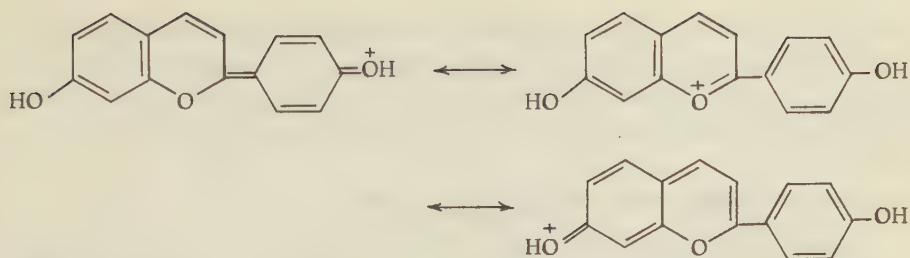
I. Versuchsplanung

1.) Theoretische Überlegungen.

Um nicht zu viele sinnlose Versuche unternehmen zu müssen, muss jeder Planung zur Synthese geeigneter Modellsubstanzen der natürlichen Anthocyandine mit nur wenigen Hydroxylgruppen eine an die moderne Vorstellung angeglichene Theorie des chromophoren Systems der Anthocyanidine zu Grunde gelegt werden. Versucht man mit Hilfe der Kuhn'schen Vorstellungen^{2,3)} das farbliefernde Bindungssystem der Anthocyanidine festzulegen, so zeigt schon die Beobachtung, dass in alkalischem Medium die tiefere Farbe als in saurem Medium auftritt, dass der in saurem Medium bevorzugte Oxoniumsalzcharakter nicht die Ursache der Farbe sein kann, sondern dass das hauptsächlich farbliefernde System in der alkalistabilen Phenolätherform der Farbstoffe zu suchen ist. Nimmt man nun einmal an, dass hier zwei Sauerstoffatome über ein System möglichst vieler konjugierter Doppelbindungen hinweg als auxochrome und antiauxochrome Gruppen in Wechselwirkung treten, so liegt es nahe, in erster Linie die am weitesten voneinander liegenden Hydroxylgruppen in der 7- und 4'-Stellung, die auch bei den natürlichen Anthocyanen bis auf wenige Ausnahmen niemals mit Glukosidyl- bzw. Methylgruppen besetzt sind, in das Farbsystem mit einzubeziehen. Man gelangt so unter der Annahme, dass sie beide in alkalischem Medium ihr Proton abgeben, zu der folgenden Mesomerie des Anions zwischen den Strukturen I und II, in denen die beiden Sauerstoffatome über ein System von sechs konjugierten Doppelbindungen hinweg einen vollkommenen Valenzausgleich erfahren können.



In saurem Medium übernimmt dagegen der Oxoniumsauerstoff des Pyryliumkerns die Funktion der antiauxochromen Gruppe und vermag über ein viel kürzeres System von konjugierten Doppelbindungen hinweg in ähnlicher Weise mit den Hydroxylgruppen in der 7- und 4'-Stellung in Wechselwirkung zu treten, wodurch die in diesem Falle wesentlich höhere Farbe ihre befriedigende Erklärung findet.



Wenn diese Vorstellung vom Farbsystem der Anthocyanidine richtig ist, so sollten zum Zustandekommen eines echten Anthocyanidinfarbstoffes zwei Hydroxylgruppen im Molekül genügen, die in der 7- und 4'-Stellung oder in ähnlichen Stellungen, die die Ausbildung eines derartigen Systems konjugierter Doppelbindungen zwischen ihnen ermöglichen, zueinander stehen. Ist diese Konjugationsstellung zwischen den Hydroxylgruppen nicht gegeben, oder sind die Hydroxylgruppen mit Methoxygruppen besetzt, so dass sie keine Protonen mehr abgeben können, so sollte man eine weitgehende Änderung des Farbcharakters erwarten.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Untersuchung der folgenden Verbindungen in Angriff genommen:

- 1.) Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen, die sich im Sinne dieser Theorie in Konjugationsstellung befinden, nämlich 7,2'-Dihydroxy-, 7,4'-Dihydroxy- und 5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.
- 2.) Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen, die sich nicht in Konjugationsstellung befinden, nämlich 7,3'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.
- 3.) Verbindungen mit nur einer Hydroxylgruppe, nämlich 7-Hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.
- 4.) Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe und einer Methoxylgruppe, nämlich 7-Hydroxy-2'-methoxy-, 7-Hydroxy-4'-methoxy-, 7-Methoxy-2'-hydroxy- und 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.
- 5.) Verbindungen mit zwei Methoxylgruppen, nämlich 7,2'-Dimethoxy- und 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid, sowie 7,2'-Dimethoxy-, 7,4'-Dimethoxy-, 5,2'-Dimethoxy- und 5,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

2.) Synthetische Verfahren.

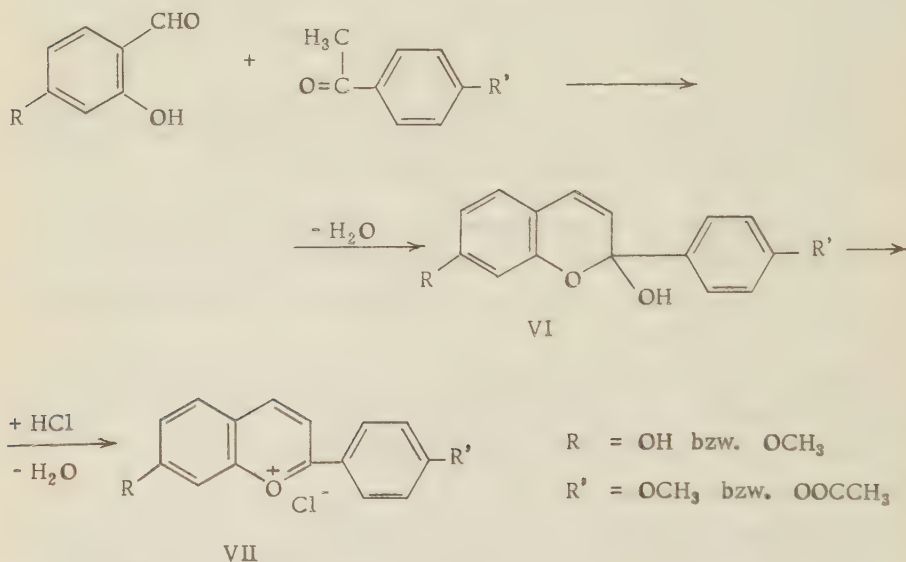
Obwohl in letzter Zeit neue Darstellungsarten für Anthocyanidine bekannt geworden sind, wie z.B. die Umsetzung von Cumarinderivaten mit Phenolen oder Phenoläthern⁴⁾, wurde die Synthese der für die Messungen benötigten Modellsub-

stanzen nach den beiden alten Verfahren von R. Willstätter⁵⁾ und R. Robinson⁶⁾ durchgeführt, da es mit ihrer Hilfe verhältnismässig einfach gelang, durch Variation der Ausgangsmaterialien Phenyl-benzopyryliumsalze darzustellen, deren Hydroxyl- bzw. Methoxygruppen an vorher bestimmbar Stellen des Moleküls stehen.

a) Darstellung von 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen.

Zur Darstellung von 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen wurde das von R. Robinson entwickelte und von K. Freudenberg⁷⁾ verbesserte Verfahren angewandt. Es beruht auf der Kondensation von Acetoxy- bzw. Methoxyderivaten des Acetophenons mit Hydroxy- bzw. Methoxyderivaten des 2-Hydroxy-benzaldehyds unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel. Hierbei wandelt sich die vermutlich primär entstehende Verbindung VI sofort im Sinne der folgenden Gleichung (1) unter Wasserabspaltung in das Pyrylium Salz VII um.

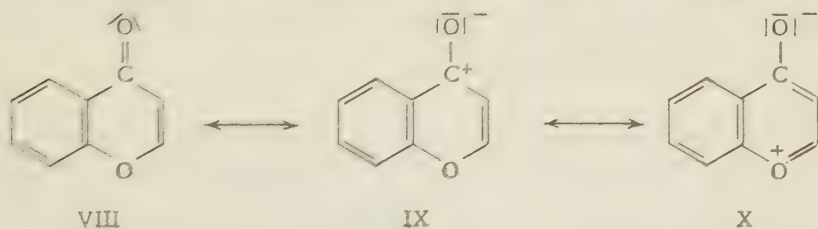
Gleichung 1.



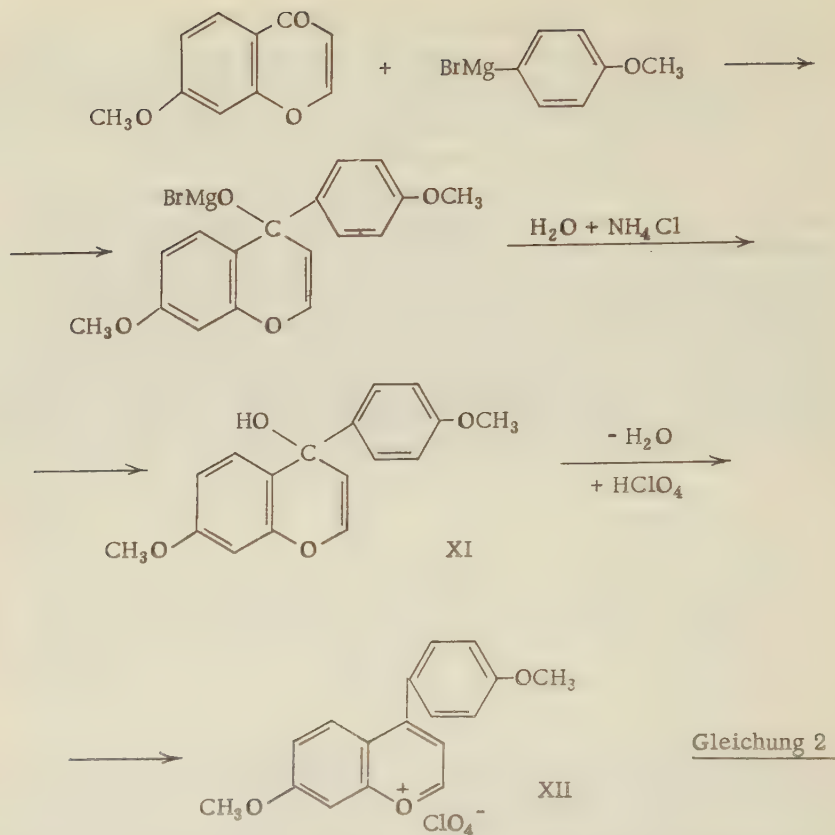
Diese Synthesereaktion erwies sich als für unsere Versuche geeignet, wenn man alle diejenigen Sauerstofffunktionen, die später in freie Hydroxylgruppen übergehen sollen, während der Synthese durch leicht wieder abspaltbare Acetylgruppen schützt. Die relativ schwer spaltbaren Methoxygruppen wurden nur dort verwendet, wo die Methylgruppe auch im endgültigen Reaktionsprodukt erhalten bleiben sollte.

b) Darstellung von 4-Phenyl-benzopyryliumsalzen.

Da nach dem Verfahren von R. Robinson bei der Reaktion von Derivaten des 2-Hydroxy-benzaldehyds mit Acetophenonderivaten stets 2-Phenyl-benzopyryliumsalze entstehen, muss zur Synthese der Phenyl-benzopyryliumsalze, deren Phenylgruppe in der 4-Stellung steht, ein anderer Weg beschritten werden. Es bietet sich hierfür ein dem Verfahren von R. Willstätter⁶⁾ ähnlicher Syntheseweg an, bei dem methoxylierte Phenyl-magnesiumhalogenide statt mit Methoxycumarinen mit Methoxy-chromonen umgesetzt werden. Jedoch zeigt ein Blick auf die Mesomerieverhältnisse des Chromons, dass eine starke Verminderung der Reaktionsfähigkeit gegenüber den normalen Ketonen zu erwarten sein wird, da die bei der Aufrichtung der C=O-Doppelbindung auftretende Elektronenlücke durch die Mesomerie mit dem Pyronsauerstoff unter Ausbildung der naphthalinartigen Struktur X zum Teil wieder aufgefüllt wird, so dass sie für die eigentliche Grignardreaktion nur in verhältnismässig geringem Masse zur Verfügung steht:



Diese Schwierigkeit konnte jedoch durch Verlängerung der Reaktionszeit und durch Anwendung eines Überschusses an der Grignardverbindung überwunden werden. Die Synthese dieser 4-Phenyl-benzopyryliumsalze wurde gemäss der folgenden Gleichung (2) durchgeführt.



Im Anschluss an die eigentliche Synthese wurde versucht, durch Behandeln mit starken Mineralsäuren die Methylgruppen abzuspalten und dadurch zu den freien Hydroxylverbindungen zu gelangen. Die Reaktion führte jedoch nicht zum Erfolg, da die entstehenden hydroxylhaltigen Produkte unter den Reaktionsbedingungen verharzten.

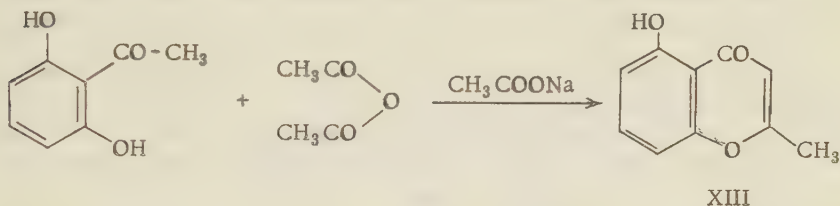
II. Synthesen

A.) Ausgangssubstanzen

1.) Versuch zur Darstellung von 2-Methyl-5-methoxy-chromon.

Es war zunächst geplant, durch Methylierung des nach der Vorschrift von D. B. Limaye⁸⁾ hergestellten 2-Methyl-5-hydroxy-chromons das 2-Methyl-5-methoxy-chromon zu erhalten:

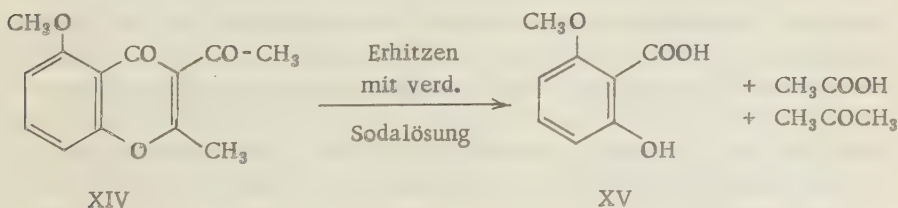
Gleichung 3.



Eine Methylierung mit Dimethylsulfat schied wegen der Alkaliempfindlichkeit dieser Verbindung von vornherein aus, so dass als Methylierungsmittel nur noch Diazomethan in Frage kam. Es zeigte sich jedoch, dass die Hydroxylgruppe des 2-Methyl-5-hydroxy-chromons nicht mit diesem Methylierungsmittel reagiert.

Es wurde daher versucht, durch Abspaltung der Acetylgruppe aus 2-Methyl-3-acetyl-5-methoxy-chromon zu der gewünschten Verbindung zu gelangen. Diese Acetylverbindung wurde nach D. B. Limaye⁸⁾ durch Erhitzen von 2-Hydroxy-6-methoxy-acetophenon mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat analog dem durch Gleichung (3) wiedergegebenen Verfahren hergestellt. Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung wird jedoch nicht nur die Acetylgruppe abgespalten, sondern auch der Pyronring hydrolytisch geöffnet, so dass man 2-Hydroxy-6-methoxy-benzoesäure erhält.

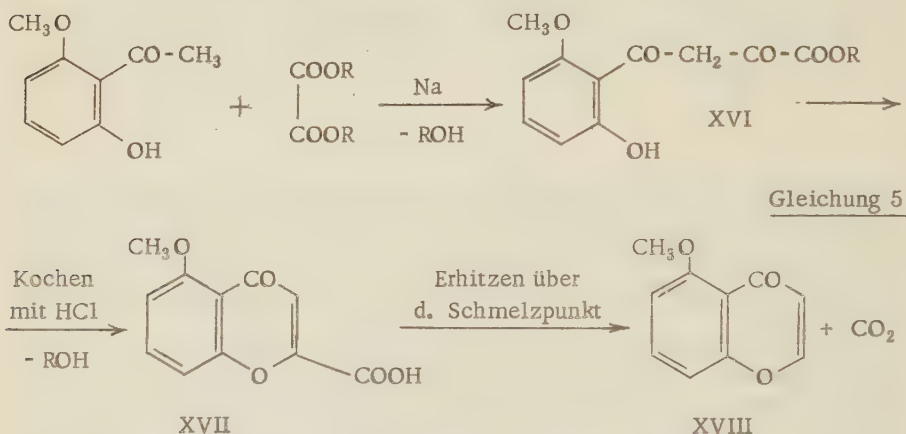
Gleichung 4.



Infolge dieser Verhältnisse wurde auf die Darstellung methylierter Methoxy-chromone verzichtet und für die Synthese der 4-Phenyl-benzopyryliumsalze nur reine Methoxy-chromone verwendet.

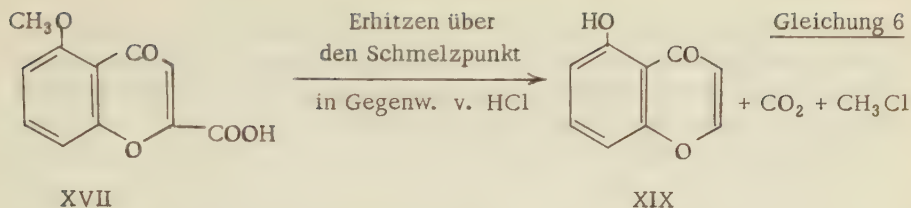
2.) 5-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) und 5-Methoxy-chromon.

Kondensiert man in einer der Synthese von Kostanecki⁹⁾ ähnlichen Reaktion 2-Hydroxy-6-methoxy-acetophenon in Gegenwart von metallischem Natrium mit Oxalsäure-diäthylester und kocht dann das Reaktionsprodukt mit alkoholischer Salzsäure, so gelangt man zur 5-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) (XVII), welche beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd abspaltet und in 5-Methoxy-chromon (XVIII) übergeht. Die Reaktion verläuft nach der Theorie von Kostanecki im Sinne der folgenden Gleichung (5):



Nach dem gleichen Schema erfolgt die bereits bekannte Synthese der 7-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) und des 7-Methoxy-chromons, wenn man in dieser Claisen-Kondensation 2-Hydroxy-4-methoxy-acetophenon statt 2-Hydroxy-6-methoxy-acetophenon mit Oxalsäure-diäthylester reagieren lässt.

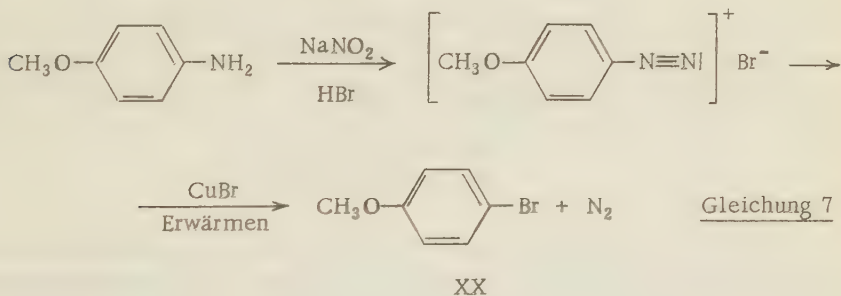
Verwendet man zur Decarboxylierung der 5-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) im Sinne der obigen Gleichung (5) eine Substanz, die noch geringe Mengen der bei der Darstellung verwendeten Salzsäure enthält und führt die Reaktion unter schärferen Bedingungen durch (Destillation unter Normaldruck und direktes Erhitzen des Kolbens mit fächelnder Flamme), so gelangt man zu einem bei 112°C schmelzenden Produkt, das keine Methoxylgruppe mehr enthält und sich als 5-Hydroxy-chromon (XIX) erwies. Danach wurde durch den anhaftenden Chlorwasserstoff bei der hohen Reaktionstemperatur die Ätherbindung gespalten.



Nur bei sehr sorgfältig getrockneten Präparaten konnte diese Ätherspaltung vermieden und das 5-Methoxy-chromon (XVIII) im Sinne von Gleichung (5) erhalten werden.

3.) p-Brom-anisol.

Die Darstellung dieser Verbindung aus p-Anisidin erfolgt im Sinne einer Sandmeyer-Reaktion¹⁰⁾. Das bei der Diazotierung entstehende Diazoniumbromid zerfällt beim Erwärmen mit Kupfer(I)-bromid unter Stickstoffentwicklung, wobei das Brom die zuvor von der Diazogruppe besetzte Stelle des Benzolkerns einnimmt.

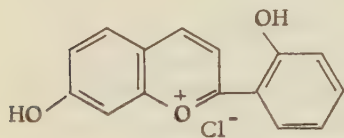


B.) 2-Phenyl-benzopyryliumsalze

1.) 7,2'-Dihydroxy-, bzw. 7,3'-Dihydroxy-, bzw. 7,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

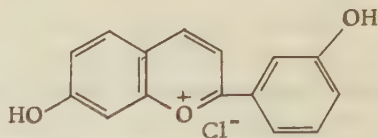
Mit Hilfe der auf Seite 4 allgemein formulierten Synthesereaktion konnten diese 3 Verbindungen ohne grosse Schwierigkeiten dargestellt werden. Wie aus der allgemeinen Reaktionsgleichung (1) zu ersehen ist, bildet sich bei der Kondensation von 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd mit dem entsprechenden Acetoxy-acetophenon zuerst ein Derivat des 7-Hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids, dessen seitenständiger Phenylrest eine Acetoxygruppe trägt, deren Stellung von der Wahl des verwendeten Acetoxyderivates des Acetophenons abhängt. Die mittels verdünnter Salzsäure leicht durchzuführende Abspaltung dieser Acetyl-

gruppe liefert daraus das entsprechende Dihydroxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid. Es wurden auf diese Weise durch Kondensation von 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd mit den drei isomeren o-, m- und p-Acetoxy-acetophenonen die folgenden drei Verbindungen dargestellt:



XXI

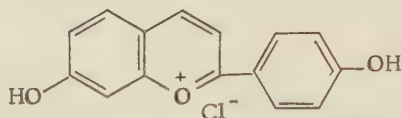
7,2'-Dihydroxy-2-phenyl-
benzopyryliumchlorid



XXII

7,3'-Dihydroxy-2-phenyl-
benzopyryliumchlorid

sowie das bereits bekannte



XXIII

7,4'-Dihydroxy-2-phenyl-
benzopyryliumchlorid.

Bei der 7,2'-Dihydroxy- und der 7,4'-Dihydroxy-Verbindung stehen die Hydroxylgruppen im Sinne der Ausführungen auf Seite 3 in Konjugationsstellung, während das bei der 7,3'-Dihydroxy-Verbindung nicht der Fall ist. Dementsprechend zeigen die beiden ersten Verbindungen beim Übergang von saurem zu alkalischem Medium in Analogie zu den Anthocyanidinen einen Farbumschlag von gelb nach rotviolett, während die Farbe der 7,3'-Dihydroxy-Verbindung von gelb nach orange umschlägt, also eine wesentlich höhere Farbe aufweist.

2.) Darstellung von 5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

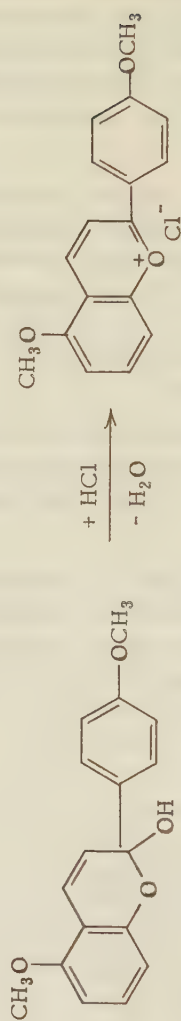
Um auch andere gegenseitige Stellungen der Hydroxylgruppen in die Untersuchungen einbeziehen zu können, wurde anschliessend ein Farbstoff synthetisiert, bei dem sich in 5-Stellung eine Hydroxylgruppe befindet. Bei dem zunächst durchgeführten Versuch, das 5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid in Analogie zu der im vorhergehenden Absatz beschriebenen Reaktion durch Kondensation von 2,6-Dihydroxy-benzaldehyd mit 4-Acetoxy-acetophenon zu

gewinnen, trat jedoch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Essigesterlösung der beiden Reaktionspartner Polymerisation des 2,6-Dihydroxy-benzaldehyds zu einem roten unlöslichen Pulver ein. Diese unerwünschte Nebenreaktion verlief viel rascher als die Kondensation mit dem Acetophenonderivat, so dass sie dieser den Rang ablief und es nicht zur Bildung des Phenyl-benzopyryliumsalzes kam.

Es wurde daraufhin nach einem anderen Verfahren Ausschau gehalten, das diese Polymerisationsreaktion nicht aufweist. Ein solches liegt nach D. Pratt und R. Robinson¹¹⁾ in der Verwendung des O-methylierten Benzaldehydderivats statt der nicht methylierten Verbindung bei der Kondensation mit dem Acetophenonderivat vor. Dieses Verfahren bot in unserem Falle den Vorteil, dass das Dimethylderivat des 2,6-Dihydroxy-benzaldehyds nicht mehr die oben beschriebene Polymerisationsreaktion zeigte.

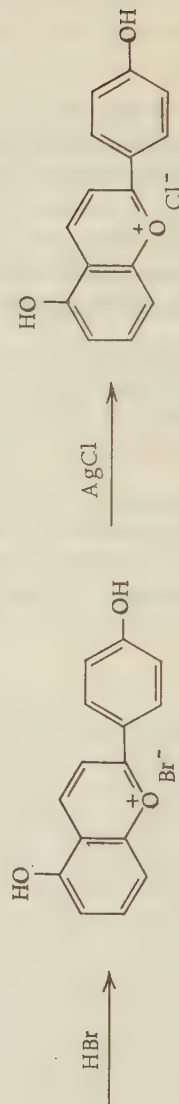
Auch bei dieser Verbindung (XXVIII) stehen die beiden Hydroxylgruppen in Konjugationsstellung. Sie zeigt ähnlich wie die beiden Verbindungen XXI und XXIII beim Übergang vom sauren ins alkalische Gebiet einen Farbumschlag von gelb nach rotviolett.

Die Tatsache, dass in diesem Falle keine Polymerisation bei der Synthese des Farbstoffes eintrat beweist, dass die für die Bildung des Pyryliumringes erforderliche Abspaltung der einen Methylgruppe beim Übergang von der Stufe XXIV zur Stufe XXV erst nach erfolgter Kondensationsreaktion eintrat.

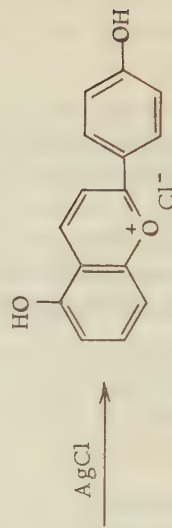


XXV

XXVI



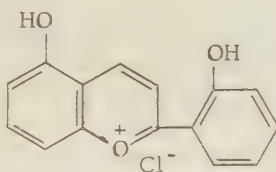
XXVII



XXVIII

3.) Versuch zur Darstellung von 5,2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Als nächstes wurde die Aufgabe in Angriff genommen, die entsprechende 5,2'-Dihydroxy-Verbindung (XXIX) zu synthetisieren. Während bei der Verwendung von 2,6-Dihydroxy-benzaldehyd auch hier die gleiche Polymerisationsreaktion wie beim obigen Versuch (2) eintrat, beobachtete man beim Übergang zum 2,6-Dimethoxy-benzaldehyd als Ausgangsverbindung kein analoges Verhalten. Vielmehr wurde ein nicht kristallisiertes, wenig definiertes Reaktionsprodukt erhalten, dessen Analysenwerte nicht mit den erwarteten übereinstimmten. Der Versuch wurde daher aufgegeben.

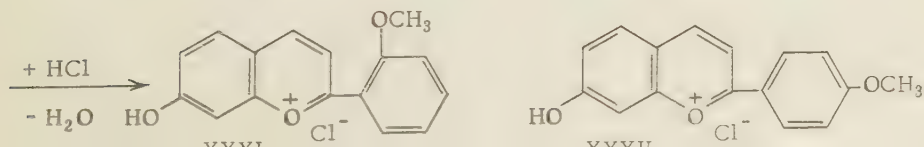
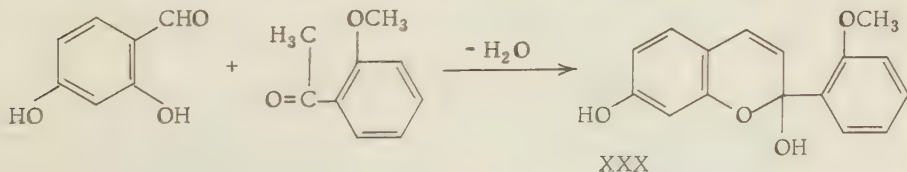


XXIX

4.) Darstellung von 7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid und 7-Hydroxy-4'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Die Synthese von Verbindungen, die im seitenständigen Phenylrest Methoxy- statt Hydroxygruppen enthalten, geschah nach einem analogen Verfahren wie die der nicht methylierten Verbindungen. Nur wurde hier der 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd mit dem entsprechenden Methoxy-acetophenon statt Acetoxy-acetophenon umgesetzt. Man gelangt bei dieser Reaktion in einer einzigen Stufe zum gewünschten Produkt, da hier keine Abspaltung von schützenden Gruppen wie bei den in Abschnitt 1 und 2 beschriebenen Synthesen notwendig ist.

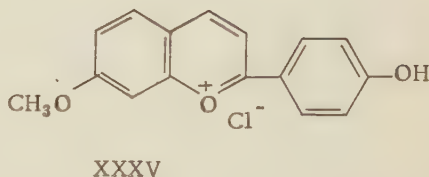
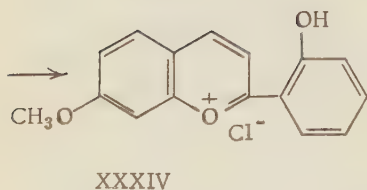
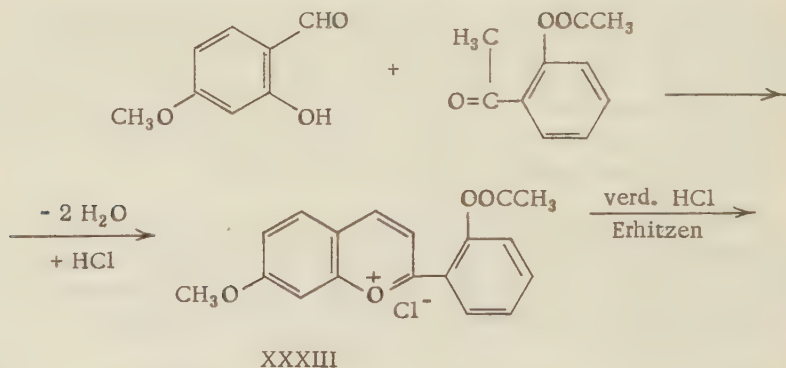
Auf diese Art wurde durch Kondensation von 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd mit 2-Methoxy-acetophenon das 7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (XXXI) und mit 4-Methoxy-acetophenon das bereits bekannte 7-Hydroxy-4'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid^{1 2)} (XXXII) hergestellt.



Die auf diesem Wege gewonnenen Farbstoffe XXXI und XXXII zeigten in saurem Medium eine ähnliche gelbe Farbe wie die entsprechenden Dihydroxy-Verbindungen. Erst beim Übergang in alkalisches Gebiet traten stärkere Unterschiede zu Tage. Vor allem fand nur noch ein geringfügiger Farbumschlag nach orange statt.

5.) Darstellung von 7-Methoxy-2'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid und 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Zur Darstellung von 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen, die in der 7-Stellung eine Methoxygruppe und im seitenständigen Phenylrest eine freie Hydroxylgruppe tragen, geht man vom 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd aus, den man mit Acetoxy-derivaten des Acetophenons unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff zu Derivaten des 7-Methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids umsetzt. Diese tragen im Phenylrest eine Acetoxygruppe, so dass wieder die Abspaltung der Acetylgruppe in einer zweiten Reaktionsstufe erforderlich ist. In unserem Falle lieferte die Kondensation von 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd mit 2-Acetoxy-acetophenon das 7-Methoxy-2'-acetoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid (XXXIII) und die mit 4-Acetoxy-acetophenon das 7-Methoxy-4'-acetoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid, die beide mit verdünnter Salzsäure zu den in 2'- bzw. 4'-Stellung hydroxylierten Verbindungen verseift wurden (XXXIV bzw. XXXV).

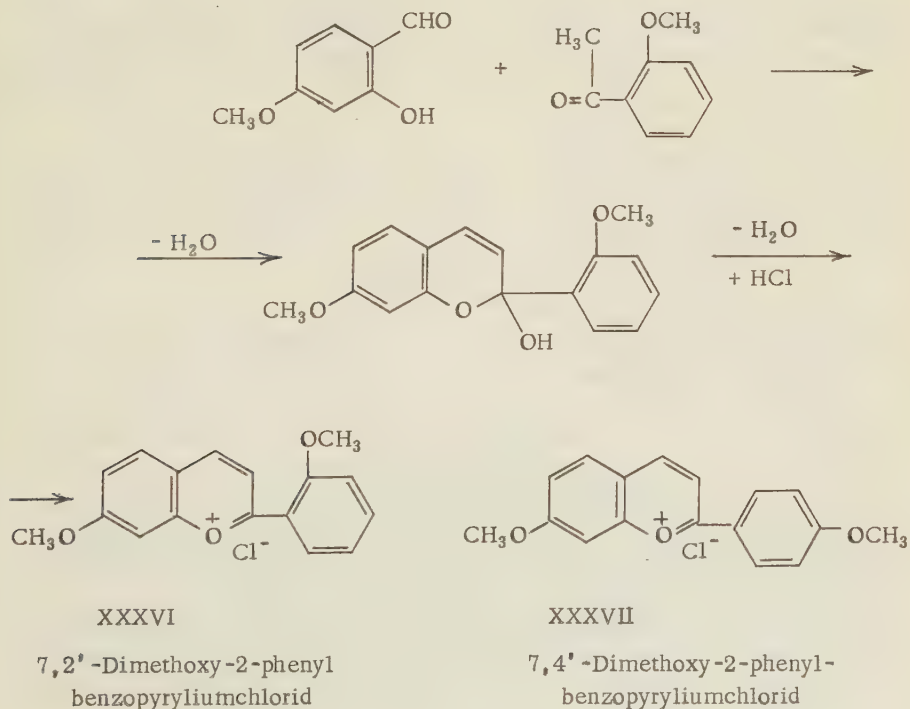


Hinsichtlich ihres Farbcharakters zeigte die Verbindung XXXV gegenüber den in Abschnitt 4 beschriebenen Farbstoffen keine wesentlichen Unterschiede, während die Farbe der Substanz XXXIV beim Übergang vom sauren ins alkalische Gebiet zwar für kurze Zeit nach rotviolett umschlug, jedoch auch in sehr schwach alkalischem Medium innerhalb längstens einer Minute auf gelborange zurückging.

6.) Darstellung von 7,2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid und 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

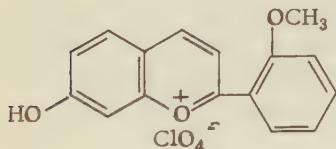
Die Synthese dieser Verbindungen verläuft über die Kondensationsreaktion von 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd mit 2-Methoxy- bzw. 4-Methoxy-acetophenon, die unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff nach dem gleichen Mechanismus wie die in Abschnitt 4 beschriebenen Synthesen vor sich geht:

Gleichung 11.



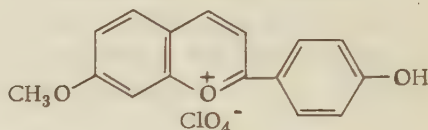
7.) Darstellung von Hydroxy-methoxy- und Dimethoxy-2-phenyl-benzopyrylium-perchloraten.

Die Perchlorate können nach Ch. Michaelidis und R. Wizinger^{1 3)} sehr leicht aus den entsprechenden Chloriden gewonnen werden. Da sie verhältnismässig schwer löslich sind, lassen sie sich leicht aus Eisessiglösungen der Phenylbenzopyryliumchloride mit verdünnter Perchlorsäure ausfällen. Auf diesem Wege wurden die folgenden Phenylbenzopyryliumperchlorate dargestellt:



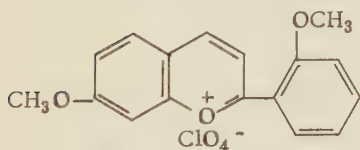
XXXVIII

7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat



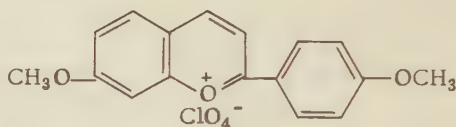
IXL

7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat



XL

7,2-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat



XLI

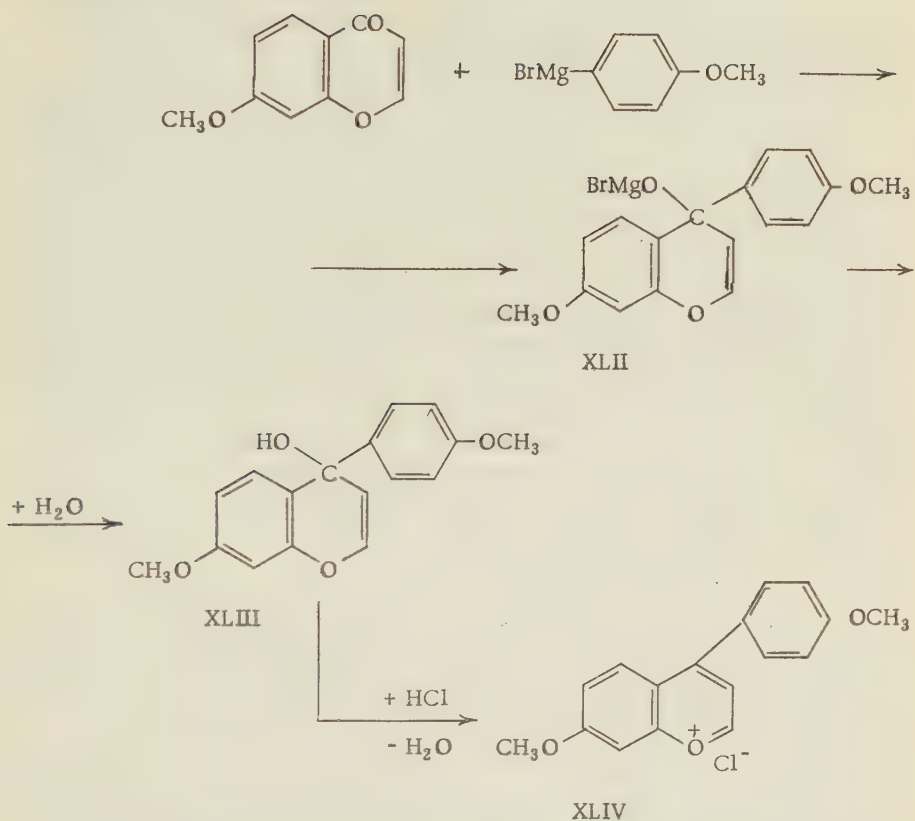
7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat

C.) 4-Phenyl-benzopyryliumsalze

1.) Darstellung von 7,4'-Dimethoxy-, 7,2'-Dimethoxy-, 5,4'-Dimethoxy- und 5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

Es war zunächst im Sinne der in Abschnitt I, 2b gemachten Ausführungen geplant, durch Umsetzen von Methoxy-chromon mit Anisyl-magnesiumbromid und anschliessendes Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure zu Dimethoxy-Derivaten des 4-Phenyl-benzopyryliumchlorids zu gelangen:

Gleichung 12



Dieser Syntheseweg ist dem von R. Willstätter⁵⁾ entwickelten ähnlich, nur dass man nach J. Allan und R. Robinson¹⁴⁾ nicht Coumarin-Derivate, sondern Methoxy-Derivate des Chromons mit Anisyl-magnesiumbromid umsetzt. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, durch Wahl geeigneter Ausgangssubstanzen zu verschiedenen Produkten in grundsätzlich gleichen Arbeitsgängen gelangen zu können. Wegen der schon in Abschnitt I, 2b beschriebenen Schwächung der Aktivität der Carbonylgruppe durch die Pyronmesomerie erforderte die Reaktion zwar verhältnismässig lange Umsetzungszeiten, verlief aber bei Anwendung eines Überschusses an der Grignardverbindung im übrigen ziemlich glatt.

In einer grossen Zahl von Versuchen wurde angestrebt, durch Veränderung der Reaktionsbedingungen das 7,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumchlorid darzustellen. Aber weder die Veränderung des molekularen Verhältnisses der beiden

Reaktionspartner (7-Methoxy-chromon und p-Anisyl-magnesiumbromid) von äquimolekularen Mengen bis zum fünffachen Überschuss der Grignardverbindung, noch eine Variation der Einwirkungszeit dieser beiden Verbindungen, noch eine Änderung der Menge und auch der Konzentration der bei der Aufarbeitung verwendeten Salzsäure lieferten brauchbare Ergebnisse, da es wegen der grossen Löslichkeit des Chlorids nicht gelang, dieses in fester Form aus der Lösung abzuscheiden. Auch die Versuche zur Ausfällung des Chlorids mittels Äther blieben ohne Erfolg. Zur Abscheidung des Chlorids blieb nur noch die Möglichkeit, die Lösung einzugen. Es zeigte sich jedoch, dass auch beim Eindampfen im Vakuum bei ca. 30°C nach kurzer Zeit Zersetzung der Substanz unter Violettfärbung der Lösung eintrat, und dass sich beim weiteren Einengen ein amorpher dunkelbrauner Niederschlag absetzte, der aus Zersetzungsprodukten bestand. Mit diesem negativen Befund steht im Einklang, dass auch Allan und Robinson¹⁴⁾ bei der Darstellung des 2-Methyl-3,7,4'-trimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumchlorids nicht dieses selbst, sondern nur das Doppelsalz mit Eisen(III)-chlorid zu isolieren vermochten. Die Versuche zur Darstellung des 7,2'-Dimethoxy-, 5,4'-Dimethoxy- und 5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumchlorids durch Umsetzen von 7-Methoxy-chromon mit o-Anisyl-magnesiumbromid und durch Reaktion von 5-Methoxy-chromon mit p- bzw. o-Anisyl-magnesiumbromid scheiterten ebenfalls.

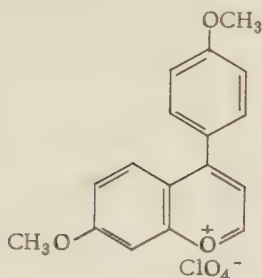
Es musste daher zur Darstellung anderer 4-Phenyl-benzopyryliumsalze übergegangen werden. Hierzu schienen am besten die im Anion nicht absorbierenden Perchlorate geeignet, während die an sich auch mögliche Darstellung der Doppelsalze der Chloride mit Eisen(III)chlorid wegen der Eigenfarbe des Eisen(III)-Ions im Hinblick auf die durchzuführenden Absorptionsmessungen nicht empfehlenswert war. Diese Perchlorate erwiesen sich schon bei den 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen als gut kristallisierende und verhältnismässig schwer lösliche Substanzen. Auch zeigen sie wegen der ausserordentlichen Säurestärke der Perchlorsäure eine relativ geringe Tendenz zur Hydrolyse oder zu sonstigen Zersetzungsreaktionen.

Die daraufhin in Angriff genommene Synthese der Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorate verlief den Erwartungen gemäss ziemlich glatt und führte zu gut kristallisierenden Verbindungen, die sich bei sonst gleichem Bau von den entsprechenden Chloriden nur geringfügig unterscheiden. Wegen der verhältnismässig geringen Löslichkeit und der guten Kristallisationsfähigkeit bereitete die Reinigung dieser Substanzen keine wesentlichen Schwierigkeiten.

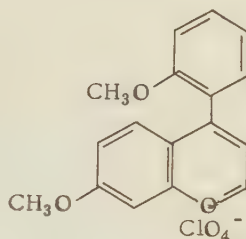
Es wurden auf diesem Wege die folgenden Verbindungen dargestellt:

- 1.) Durch Umsetzen von 7-Methoxy-chromon mit p- bzw. o-Anisyl-magnesiumbromid das 7,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat (XLV) und das 7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat (XLVI), sowie

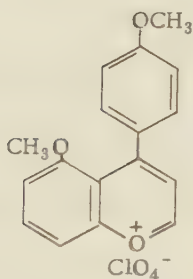
- 2.) durch Reaktion von 5-Methoxy-chromon mit p- bzw. o-Anisyl-magnesiumbromid das 5,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat (XLVII) und das 5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat (XLVIII).



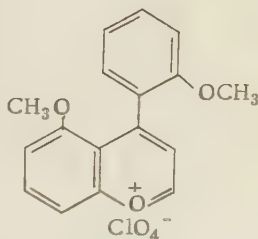
XLV



XLVI



XLVII



XLVIII

2.) Versuche zur Entmethylierung der Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorate.

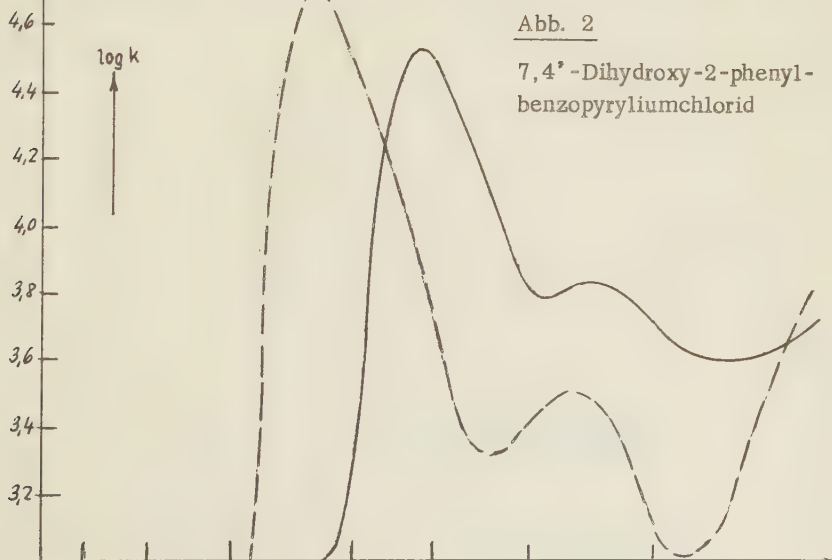
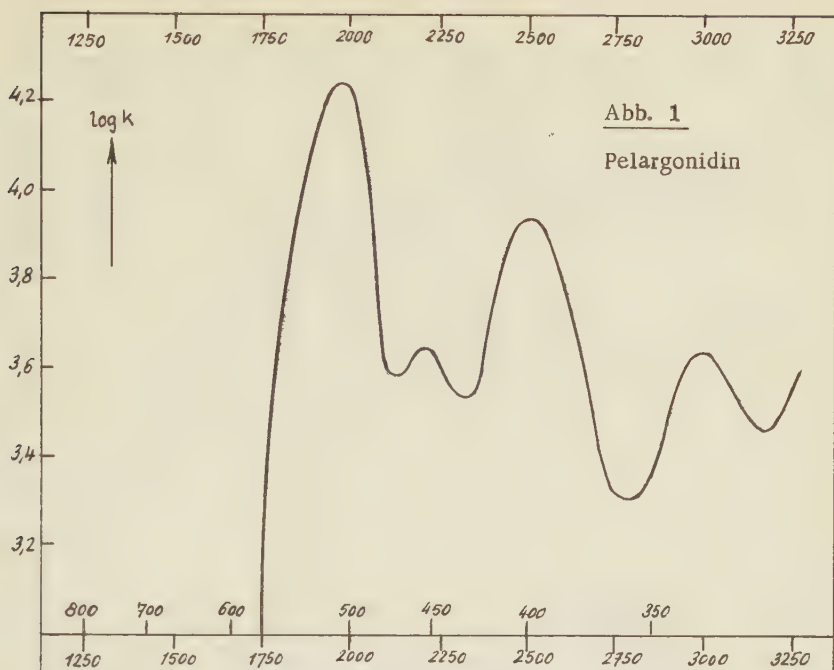
Um zu den Dihydroxy-4-phenyl-benzopyryliumsalzen zu gelangen, wurde versucht, in den vorbeschriebenen Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchloraten die Methylgruppen durch siedende Jodwasserstoffsäure abzuspalten. Die Ätherbindungen wurden zwar zerstört, wie durch die Methoxylbestimmung nach Zeisel eindeutig bewiesen werden konnte. Jedoch traten stets Folgereaktionen ein, die zu einer Verharzung der Substanz führten, so dass man nach der Ätherspaltung ein gummiartiges violettes Produkt erhielt, aus dem es nicht gelang, eine kristallisierte Substanz zu isolieren.

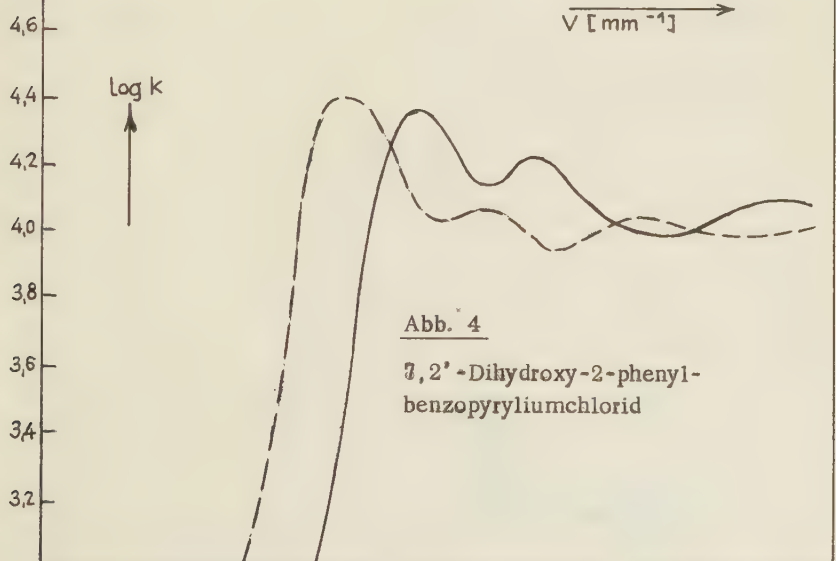
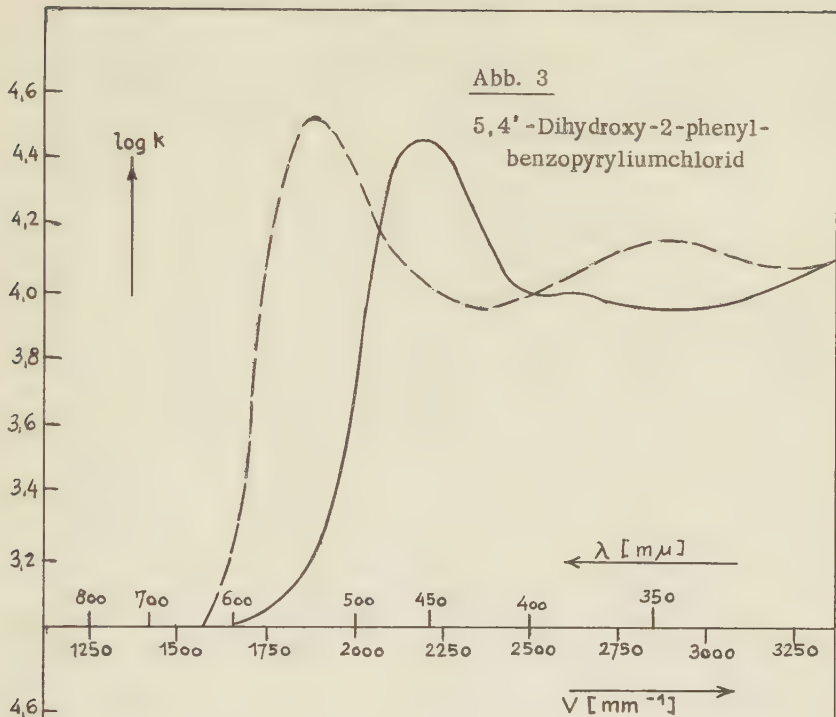
III. Diskussion der Absorptionskurven

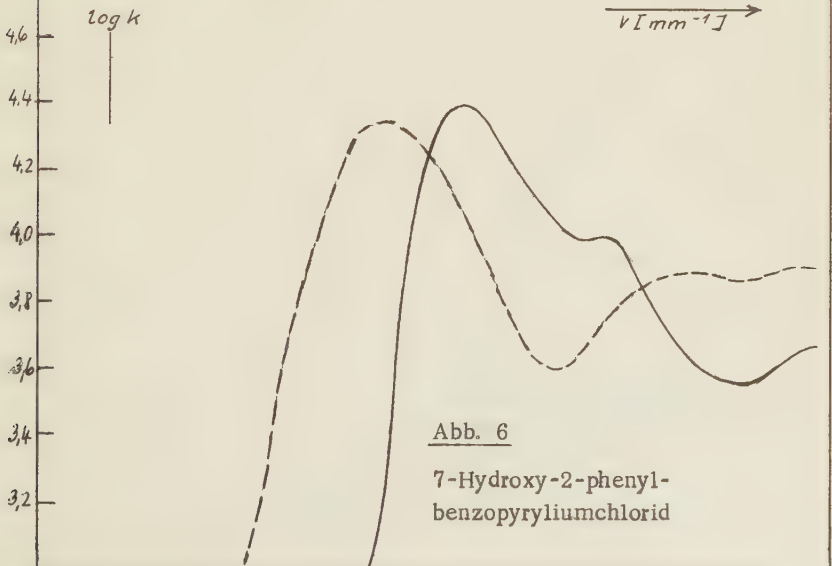
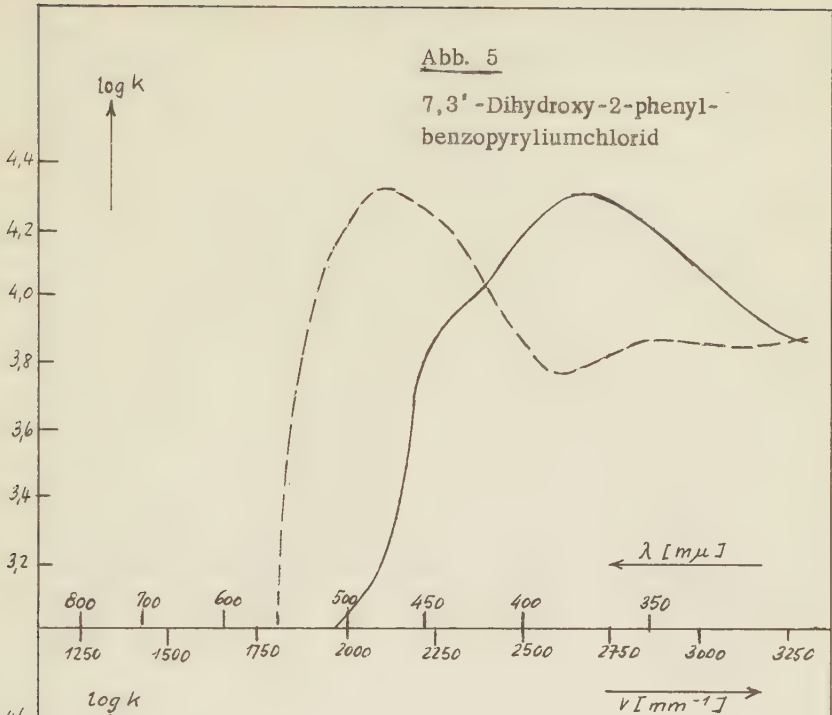
In Abbildung 1 bis 16 sind die Absorptionskurven der verschiedenen von uns dargestellten synthetischen Farbstoffe und des als Beispiel eines natürlichen Anthocyanidins zum Vergleich herangezogenen von S. Schou¹⁵⁾ vermessenen Pelargonidins zusammengestellt.

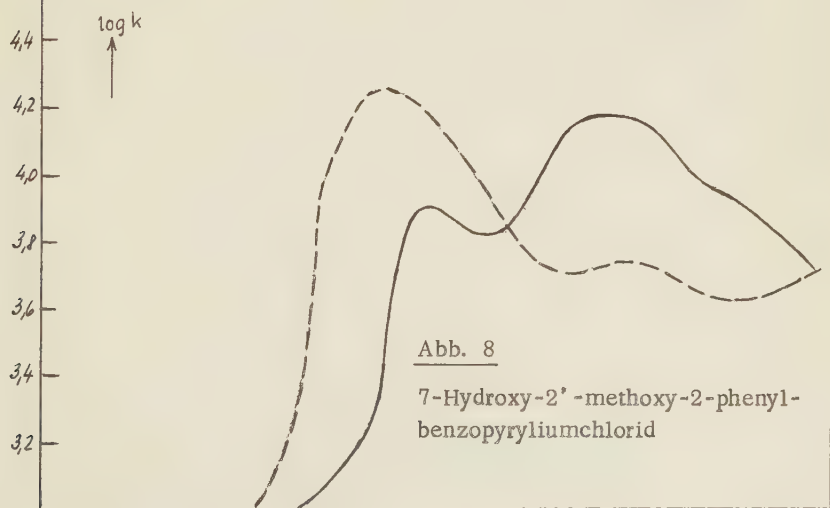
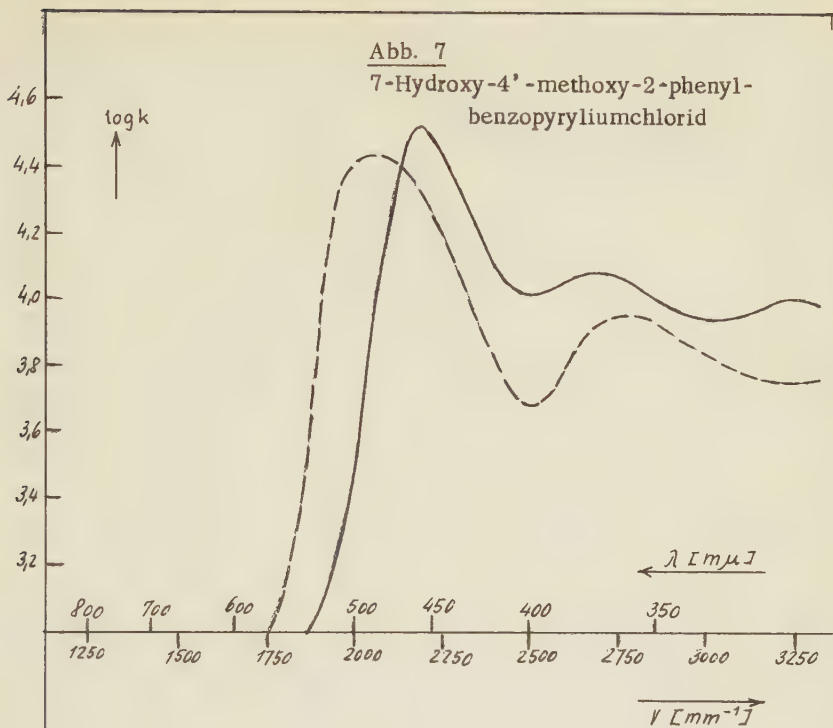
- Abb. 1: Absorptionskurve des Pelargonidins
- Abb. 2: Absorptionskurven des 7,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 3: Absorptionskurven des 5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 4: Absorptionskurven des 7,2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 5: Absorptionskurven des 7,3'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 6: Absorptionskurven des 7-Hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 7: Absorptionskurven des 7-Hydroxy-4'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 8: Absorptionskurven des 7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 9: Absorptionskurven des 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 10: Absorptionskurve des 7-Methoxy-2'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 11: Absorptionskurven des 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 12: Absorptionskurven des 7,2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids
- Abb. 13: Absorptionskurve des 7,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorats
- Abb. 14: Absorptionskurve des 7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorats
- Abb. 15: Absorptionskurve des 5,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorats
- Abb. 16: Absorptionskurve des 5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorats.

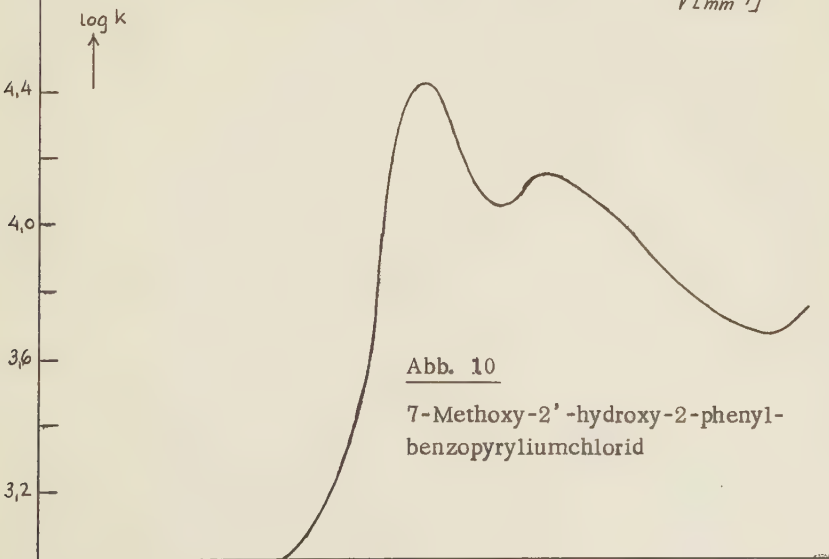
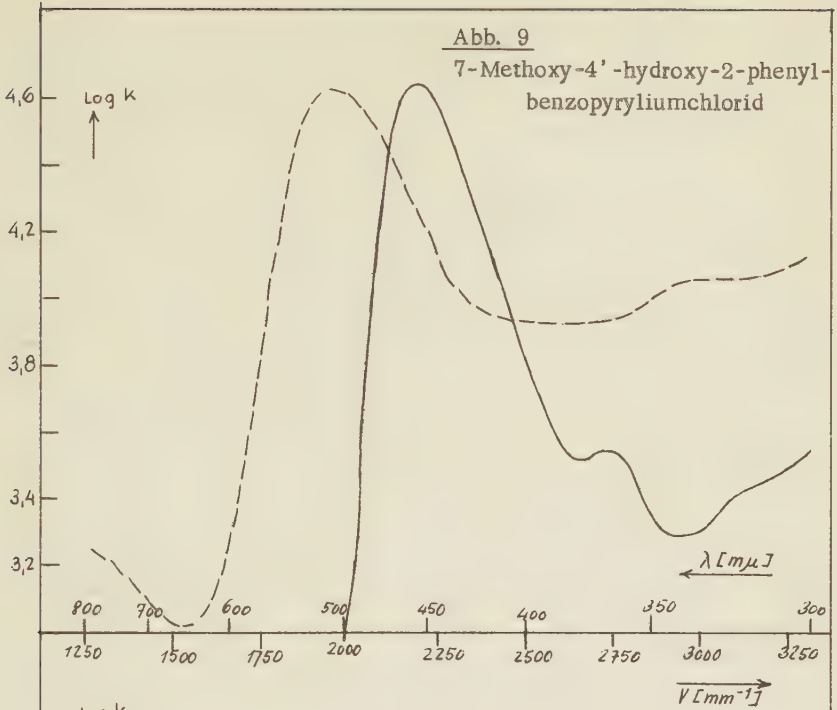
Sämtliche Farbstoffe, die zwei Hydroxylgruppen in Konjugationsstellung zueinander enthalten, zeigen zwischen $p_H = 5.5$ und $p_H = 7.5$ einen charakteristischen Farbumschlag von gelb nach rotviolett. Beim Übergang zu stärkerem Alkali änderte sich der Farbton nicht mehr merklich. Dagegen trat beim Übergang zu p_H -Werten oberhalb 10 eine ziemlich rasche Zersetzung des Farbstoffes unter Farbverschiebung nach orange ein. Die Farbmessungen wurden aus diesem Grunde bei sämtlichen Farbstoffen einmal im sauren Gebiet bei $p_H = 3$ durchgeführt (ausgezogene Kurve), also in einem Bereich, in dem der Farbumschlag mit Sicherheit noch nicht begonnen hat. Die zweite Messung erfolgte bei $p_H = 8$ (gestrichelte Kurve), in welchem Gebiet der Farbumschlag im allgemeinen praktisch beendet ist und die Zersetzung des Farbstoffes durch den Alkaligehalt der Lösung noch nicht in merklichem Umfang eintrat. Eine Ausnahme bildeten lediglich die Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorate, die wegen ihrer grösseren Alkaliempfindlichkeit nur Messungen im sauren Gebiet in 0.5n Perchlorsäure zuließen.











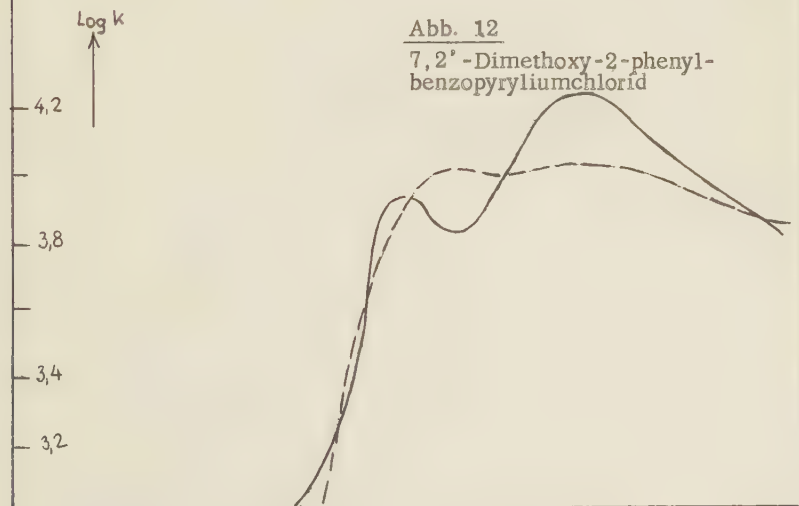
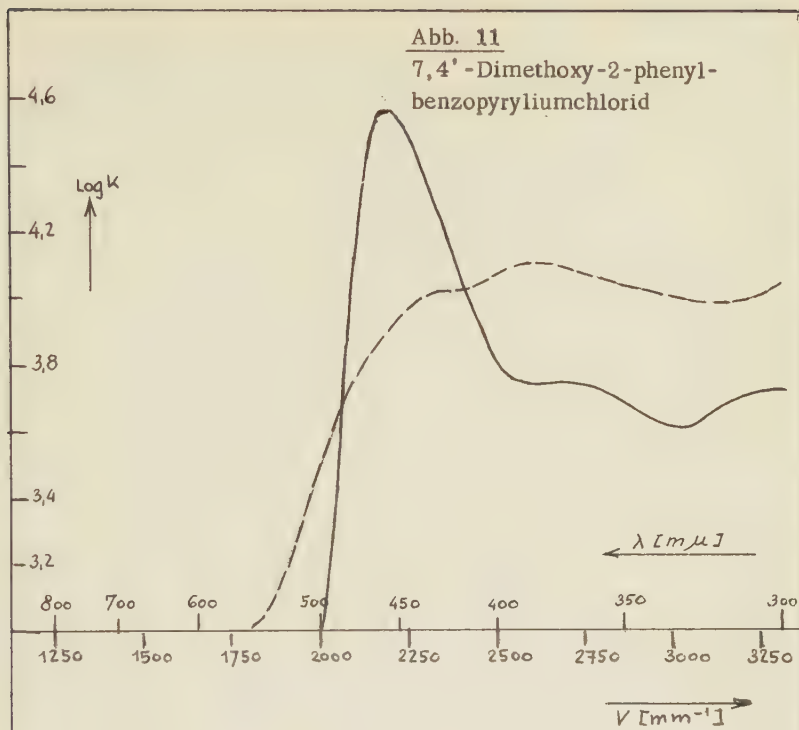


Abb. 13

7,4'-Dimethoxy-4-phenyl-
benzopyryliumperchlorat

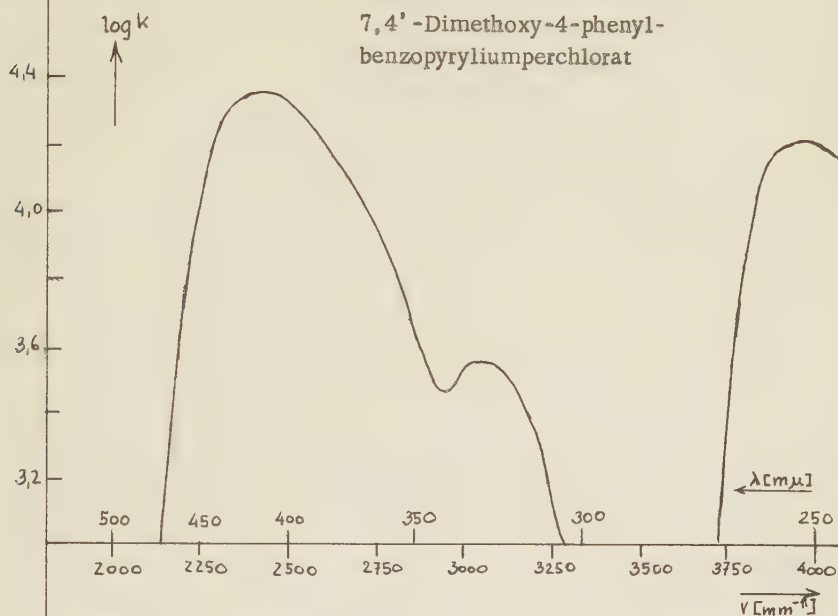


Abb. 14

7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-
benzopyryliumperchlorat

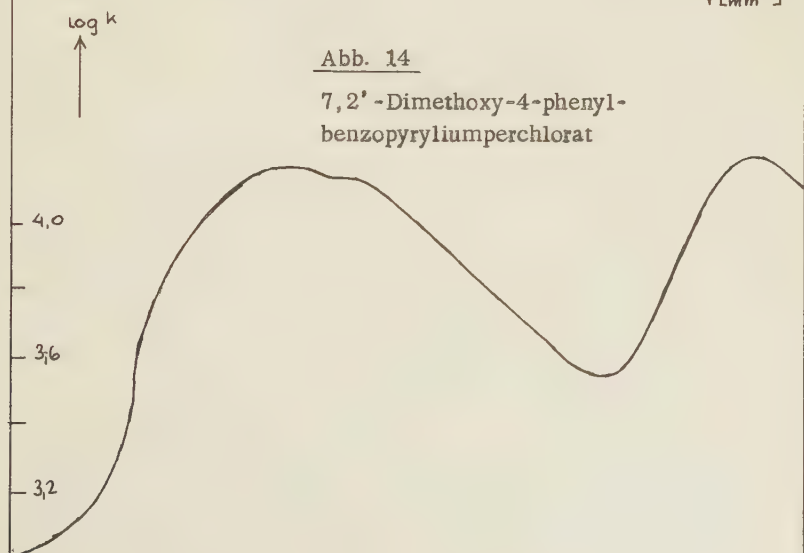


Abb. 15

5,4'-Dimethoxy-4-phenyl-
benzopyryliumperchlorat

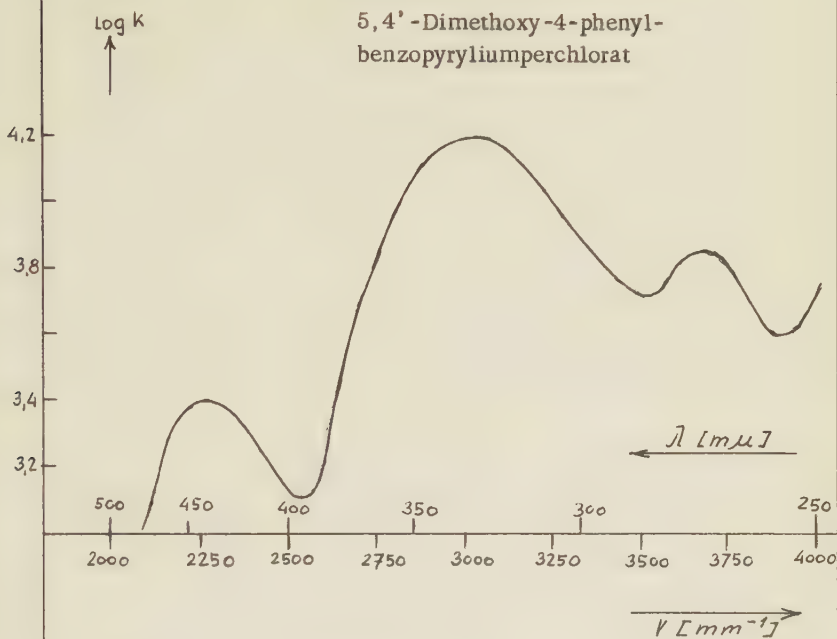
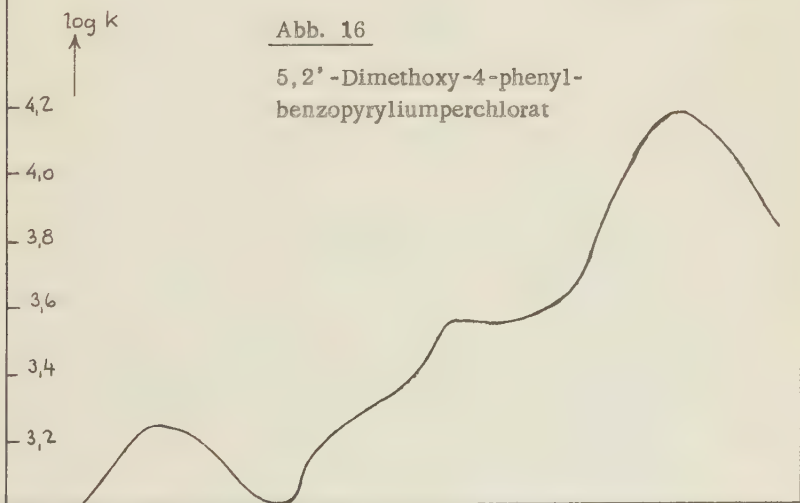


Abb. 16

5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-
benzopyryliumperchlorat



Diese Abbildungen lassen die folgenden Gesetzmässigkeiten erkennen:

1) Samtliche synthetischen Farbstoffe zeigen mit einer Farbverschiebung von gelb nach rotviolett bzw. orange beim Übergang von sauren zu alkalischen Lösungen eine deutlich höhere Farbe als die natürlichen Anthocyanidine, die durchweg von rot nach blau umschlagen. Diese Verschiebung kommt auch in den $\lambda_{\max}$ -Werten zum Ausdruck. Und zwar liegt dieser Wert bei dem vorliegenden Spektrum eines natürlichen Anthocyanidins (Abb. 1) in der im sauren Gebiet vermessenen Absorptionskurve bei 505 m μ . Er ist also gegenüber der entsprechenden Kurve des am besten vergleichbaren synthetischen Farbstoffes mit den Hydroxylgruppen in der 7- und 4'-Stellung (Abb. 2) um annähernd 50 m μ bis fast zum entsprechenden Wert im alkalischen Medium verschoben. Leider fehlt eine analoge Vergleichskurve für die alkalische Lösung. Doch kann man schon so erkennen, dass das auf Seite 2 und 3 als Arbeitshypothese angenommene einfache Farbsystem nur den Wert einer ersten Näherung haben kann. Es scheinen in Wirklichkeit auch die zahlreichen anderen Hydroxylgruppen an dem Zustandekommen der Farbe der Anthocyanidine beteiligt zu sein.

2) Geht man von der Verbindung (XXIII) mit den farbliefernden Hydroxylgruppen in 7,4'-Stellung (Abb. 2) zu den Verbindungen (XXVIII) mit den Hydroxylgruppen in 5,4'-Stellung (Abb. 3) und (XXI) mit den Hydroxylgruppen in 7,2'-Stellung (Abb. 4) über, so nimmt im Sinne unserer Arbeitshypothese auf Seite 2 u. 3 die Zahl der Doppelbindungen zwischen der auxochromen und antiauxochromen Gruppe von 6 auf 5 also um 1 ab. Dieser Effekt sollte im Sinne der Theorie von H. Kuhn mit einer hypsochromen Verschiebung des $\lambda_{\max}$ -Wertes um ca. 100 m μ einhergehen. Statt dessen zeigen die 7,4'-Dihydroxy- und die 5,4'-Dihydroxy-Verbindung in alkalischem Medium, also jeweils dann, wenn das Farbsystem am stärksten ausgebildet ist, nahezu den gleichen $\lambda_{\max}$ -Wert (533 bzw. 532 m μ), und beim Übergang zur 7,2'-Dihydroxy-Verbindung beträgt die Verschiebung mit ca. 30 m μ auf 505 m μ auch nur etwa ein Drittel der erwarteten. Danach scheint diese von H. Kuhn für ideale Farbstoffe mit linearem π -Elektronensystem aufgestellte Theorie zu versagen, wenn das System konjugierter Doppelbindungen in Ringe eingebaut wird und innerhalb dieser Ringe eine unterschiedliche Länge aufweist. Vielleicht muss sogar der Ring, in dem die auxochrome bzw. antiauxochrome Gruppe steht, unabhängig von deren Stellung als einheitlicher Baustein des Farbsystems angesehen werden. Diese Forderung ist im Falle des an den Pyranring annellierten Benzolringes vollkommen erfüllt, während im seitenständigen Benzolring noch ein gewisser Einfluss der Stellung der Hydroxylgruppe erkennbar ist.

Möglicherweise wird dieser Einfluss aber auch durch einen sterischen Effekt vorgetauscht, da die in o-Stellung zum Benzopyryliumsystem befindliche Hydroxylgruppe in 2'-Stellung eine komplizierte Einstellung der verschiedenen Ringsysteme

zueinander erschwert und dadurch die Mesomerie behindert.

3) Geht man von alkalischem zu saurem Medium über, so beobachtet man bei allen untersuchten Dihydroxy-Verbindungen praktisch den gleichen $\lambda_{\max}$ -Wert von ungefähr 455 m μ . Dieser Befund stimmt insofern mit der auf Seite 2 und 3 angeführten Theorie der Farbkationen überein, als diese unabhängig davon ob sich die eine Hydroxylgruppe in 5- oder 7-Stellung des Moleküls befindet, stets den gleichen Abstand zwischen dieser Hydroxylgruppe als auxochromer Gruppe und dem Pyryliumsauerstoff als antiauxochromer Gruppe aufweisen.

4.) Beim Übergang zur 7,3'-Dihydroxy-Verbindung (XXII, Abb. 5), in der die beiden Hydroxylgruppen nicht mehr in Konjugationsstellung zueinander stehen, ist erwartungsgemäss der $\lambda_{\max}$ -Wert erheblich nach den kürzeren Wellen hin verschoben, und zwar gegenüber der 7,4'-Dihydroxy- und 5,4'-Dihydroxy-Verbindung um 60 m μ auf 475 m μ . In saurem Medium ist die $\lambda_{\max}$ -Bande sogar nur noch als kleiner Buckel in der stärkeren Bande bei 370 m μ zu erkennen. Beide Effekte finden in den ungünstigen Mesomerieverhältnissen als Folge der mangelnden Konjugationsstellung von auxochromer und antiauxochromer Gruppe eine gewisse Erklärung, ohne dass jedoch exakt angegeben werden kann, warum hier überhaupt noch eine deutlich auftretende Farbe und ein Farbumschlag auftreten.

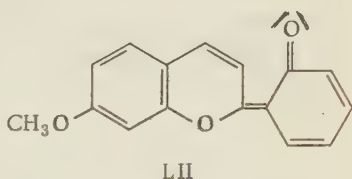
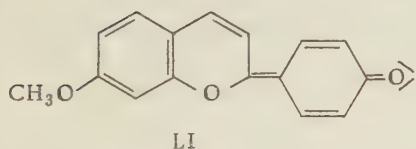
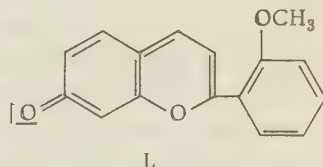
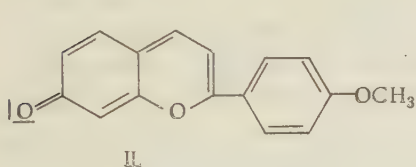
5) Schliesslich wurde noch das nach der Vorschrift von H. Decker und T. v. Fellenberg¹⁶⁾ hergestellte 7-Monohydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (Abb. 6) vermessen, wobei sich überraschenderweise ergab, dass trotz des Fehlens einer antiauxochromen Gruppe ein Farbstoff vorliegt, der in ähnlicher Weise einen Farbumschlag beim Übergang von saurem zu alkalischem Medium zeigt wie die Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen.

Allerdings sind die $\lambda_{\max}$ -Werte (475 m μ in alkalischem und 430 m μ in saurem Medium) ähnlich weit nach kürzeren Wellen verschoben wie bei der Verbindung XXII (Abb. 5), und man beobachtet in alkalischem Medium einen ähnlichen orangenen Farbton. Eine Erklärung, auf welche Gruppen hier die Farbeigenschaften zurückzuführen sind, ist ebensowenig möglich wie bei der Verbindung XXII.

6) In dem Augenblick, in dem man die Hydroxylgruppen des Farbstoffes methyliert, verschwindet die Möglichkeit der Ausbildung eines Farbanions, das dem in alkalischem Medium auftretenden mesomeriestabilisierten Farbanion der Dihydroxy-Verbindungen analog konstituiert ist. In saurem Medium dagegen sollte wegen der Ähnlichkeit von Methyl und Wasserstoff als Liganden am Sauerstoff kein wesentlicher Farbunterschied zwischen den Dihydroxy-Verbindungen und den Methoxy-Verbindungen auftreten. Die Absorptionsspektren der methoxylierten Farbstoffe können daher nur in saurem Medium mit denen der natürlichen Anthocyanidine verglichen werden.

a) Betrachtet man zunächst einmal die Absorptionsspektren der Monomethyl-derivate der 7,2'-Dihydroxy- und 7,4'-Dihydroxy-Verbindungen (Abb. 7-10), so zeigen sie sämtlich in saurem Medium ungefähr den gleichen $\lambda_{\max}$ -Wert wie die nicht methylierten Verbindungen. In Übereinstimmung mit der Theorie üben hier die Methylgruppen keinen Einfluss auf den Farbcharakter aus.

Geht man nun zu alkalischem Medium über, so ist grundsätzlich keine Salz-bildung mehr möglich, sondern nur noch eine Entladung unter Ausbildung neu-traler Moleküle:



Diese Entladung ist auch hier stets mit einer Farbvertiefung verbunden, doch ist die Verschiebung des $\lambda_{\max}$ -Wertes bei den im seitenständigen Phenylrest methy-lierten Verbindungen wesentlich geringer als bei den nicht methylierten Verbin-dungen (von 457 m μ auf 487 m μ statt auf 532 m μ).

Nur bei der in 7-Stellung methylierten Verbindung ist auch hier eine beträcht-liche Farbverschiebung auf ca. 510 m μ zu beobachten, die aber noch merklich kleiner als bei den Dihydroxy-Verbindungen ist.

b) Bei den Dimethoxy-Verbindungen (Abb. 11 und 12) liegt der $\lambda_{\max}$ -Wert in saurem Gebiet ebenfalls noch zwischen 450 m μ und 460 m μ . Hier ist keine einfache Reaktion mit Alkali unter Bildung eines Farbanions oder eines Neutral-körpers mehr möglich. Dementsprechend beobachtet man bei Zusatz von Alkali keine Farbvertiefung mehr, sondern ein schon bei p $_H$ = 8 eintretendes sofortiges völliges Verschwinden der Farbe, dem nach einigen Minuten eine im Laufe von Stunden immer intensiver werdende Gelbfärbung folgt. Da die Absorptionskurven dieses neu auftretenden gelben Farbstoffes in keinem der beiden Fälle eine Ähn-lichkeit mit den Absorptionskurven der übrigen untersuchten Farbstoffe in saurem oder alkalischem Medium aufweist, kann angenommen werden, dass der ursprüng-

liche Farbstoff bei dem zunächst eintretenden völligen Verschwinden der Farbe zerstört wird (Abb. 11 und 12 gestrichelte Linie).

7) Die von uns synthetisierten Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorate (XLV, XLVI, XLVII und XLVIII) (Abb. 13-16) können als methylierte Verbindungen ebenfalls nur in saurem Medium mit den Anthocyanidinen verglichen werden. Sie zeigen hier eine ähnliche gelbe Farbe wie die entsprechenden Verbindungen der 2-Phenyl-benzopyryliumreihe. Die nähere Untersuchung ihres Spektrums ergab jedoch, dass der Verlauf der Absorptionskurve ganz anders ist. Die bei den 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen so ausgeprägte Bande bei 450 bis 460 m μ ist nur noch bei zwei Verbindungen vorhanden und auch hier nur ausserst schwach ausgeprägt. Statt dessen beobachtet man bei zwei Verbindungen intensive Banden an der Grenze des Sichtbaren um 400 m μ (bei 390 m μ bzw. 410 m μ).

Bei den beiden anderen Substanzen (XLVII und XLVIII, Abb. 15 und 16) liegt neben einem Maximum geringer Intensität bei 440 m μ das Hauptmaximum bereits im ultravioletten Bereich (bei 332 m μ bzw. 273 m μ). Der Charakter der Spektren weicht bei allen vier Verbindungen derart stark von dem der Anthocyanidine ab, dass aus dem Vergleich beider Farbsysteme keine Rückschlüsse gezogen werden können.

PRAKTISCHER TEIL

I.) Synthesen von Ausgangssubstanzen

1.) Versuche zur Darstellung von 2-Methyl-5-methoxy-chromon.

2g des nach der Vorschrift von D. B. Limaye⁸⁾ durch Kochen von 2,6-Di-hydroxy-acetophenon¹⁷⁾ mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat hergestellten 2-Methyl-5-hydroxy-chromons werden mit überschüssiger ätherischer Diazomethanolösung versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der Äther abgedampft und mit dem Rückstand eine Schmelzpunktsbestimmung durchgeführt. Es zeigt sich dabei, dass diese Substanz den gleichen Schmelzpunkt aufweist wie die Ausgangssubstanz. Die anschliessend vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung eines Gemisches von reinem 2-Methyl-5-hydroxy-chromon und der mit Diazomethan behandelten Substanz zeigt ebenfalls keine Depression, wodurch die Vermutung, dass auch bei tagelanger Einwirkung von Diazomethan keine Methylierung stattfand, ihre Bestätigung erhält.

In einem zweiten Versuch wird das in einer analogen Reaktion nach D. B. Limaye⁸⁾ aus 2-Hydroxy-6-methoxy-acetophenon¹⁸⁾ und Essigsäureanhydrid gewonnene 2-Methyl-3-acetyl-5-methoxy-chromon eine halbe Stunde lang mit verdünnter Sodalösung gekocht. Beim anschliessenden Ansäuern der Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol weisse Nadeln liefert, die bei 135°C schmelzen. Wie auf Grund dieser Schmelzpunktsbestimmung und der Analyse festgestellt werden kann, handelt es sich bei der gewonnenen Verbindung um 2-Hydroxy-6-methoxy-benzoesäure.

$C_8H_8O_4$	Berechnet C:	57.2 %	Berechnet H:	4.8 %
MG. 168	Gefunden C:	57.3 %	Gefunden H:	4.9 %

2.) 5-Methoxy-chromon-carbonsäure(2).

In ca. 500 ml absoluten Äther, der sich in einem Literkolben befindet, werden 5g Natrium gepresst. Anschliessend giesst man den Äther ab, versieht den Kolben sofort mit einem Rückflusskühler und lässt durch den Kühler eine Lösung von 20g 2-Hydroxy-6-methoxy-acetophenon in 50 ml Oxalsäurediäthylester zufließen. Dabei tritt unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion ein, die man anfangs durch Aussenkühlung mit Eiswasser dämpfen muss. Nachdem die Reaktion etwas abgeklungen ist, erwärmt man den Kolben noch eine Stunde auf dem Wasserbad, um die Umsetzung möglichst vollständig zu machen. Durch Zugabe von einem halben Liter Alkohol bringt man unter weiterem Erwärmen das braune Reaktionsprodukt in Lösung. Nachdem die letzten etwa noch vorhandenen Natriumreste durch den Alkohol zerstört worden sind, säuert man die alkoholische Lösung durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure an, kocht sie noch

2 Stunden unter Rückfluss und treibt anschliessend das nicht umgesetzte 2-Hydroxy-6-methoxy-acetophenon mit Wasserdampf über. Der nach längerem Stehen ausgefallene kristalline Niederschlag wird abgesaugt und in verdünnter Sodalösung unter Erwärmen gelöst. Man lässt abkühlen und sauert die Lösung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an. Dabei fällt ein weisser Niederschlag aus, der abgenutscht und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen wird. Die Säure, die zur Reinigung aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert wird, bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 245°C unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 17 g = 64% d. Th.

$C_{11}H_8O_5$	Ber.	C: 60.0 %	Ber.	H: 3.6 %
MG. 220	Gef.	C: 60.2 %	Gef.	H: 3.7 %

3.) 5-Methoxy-chromon.

In einem 250 ml-Säbelkolben werden 10 g durch 20ständiges Trocknen bei 130°C von den letzten Spuren Feuchtigkeit und Salzsäure befreite 5-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) im Vakuum im Ölbad erhitzt. Sobald die Ölbadtemperatur auf ungefähr 260°C gestiegen ist, beginnt die Säure zu schmelzen, und es setzt eine heftige Kohlendioxydentwicklung ein, die zum Aufschäumen der gesamten Masse führt. Um ein Übersäumen der Flüssigkeit zu vermeiden, ist es notwendig, den Kolben zeitweilig aus dem Ölbad herauszuheben und die Heizung des Ölbad zu unterbrechen. Wenn die Heftigkeit der Kohlendioxydentwicklung abgeklungen ist, erhitzt man das Ölbad auf 280° bis 300°C. Bei dieser Temperatur geht das 5-Methoxy-chromon als gelbes Öl über, das beim Abkühlen eine zähe Beschaffenheit annimmt. Nach einigen Stunden setzt von dem Glasrand aus die Kristallisation ein, die sich langsam durch das ganze hochviskose Öl hindurch fortsetzt. Nach einem Tag ist das gesamte Öl kristallinisch erstarrt. Die Substanz kristallisiert aus Wasser in kleinen farblosen Nadeln, die beim längeren Stehen an der Luft gelb werden. Fp. : 56-57°C.

Ausbeute 4.5 g = 56% d. Th.

$C_{10}H_8O_3$	Ber.	C: 68.5 %	Ber.	H: 4.5 %
MG. 176	Gef.	C: 68.7 %	Gef.	H: 4.5 %

4.) 5-Hydroxy-chromon.

10 g der rohen, nicht völlig wasser- und salzsäurefreien 5-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) werden in einem 250 ml-Säbelkolben mit fächelnder Flamme erhitzt. Beim Schmelzen der Säure tritt Kohlendioxydentwicklung ein, die nach einiger Zeit nachlässt. Beim stärkeren Erhitzen destilliert ein gelbes Öl über, das nach kurzer Zeit in der Vorlage erstarrt. Im Kolben tritt wegen der starken örtlichen Erhitzung eine starke Verkohlung der Substanz ein, die zu

einer beträchtlichen Verminderung der Ausbeute führt. Zur Reinigung kristallisiert man das 5-Hydroxy-chromon aus wässrigem Alkohol um, wobei es in feinen gelblichen Nadeln anfällt, die bei 112°C schmelzen. Es wird in einer Ausbeute von ca. 1 g = 13% d. Th. erhalten.

$C_9H_5O_3$	Ber.	C: 66.6 %	Ber.	H: 3.7 %
MG. 162	Gef.	C: 66.3 %	Gef.	H: 3.6 %

5.) 7-Methoxy-chromon.

Die Darstellung von 7-Methoxy-chromon durch Decarboxylierung von 7-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) (nach St. Kostanecki³⁾) konnte wie folgt verbessert werden.

Eine Aufschlammung von 10 g 7-Methoxy-chromon-carbonsäure(2) in 150 ml Paraffinöl wird in einem mit Rückflusskühler, Rührwerk und Thermometer versehenen 250 ml-Dreihalskolben unter ständigem Rühren im Ölbad erhitzt. Sobald die Temperatur im Kolben auf 260-270°C gestiegen ist, setzt eine heftige Kohlendioxydentwicklung ein. Man hält den Kolben bei dieser Temperatur bis die Gasentwicklung aufgehört und die zuvor trübe Aufschlammung sich klar gelöst hat. Dann lässt man etwas abkühlen und gießt die noch heiße Lösung in ein Becherglas. Das beim weiteren Abkühlen als voluminöser Niederschlag ausfallende 7-Methoxy-chromon wird abgenutscht und mit Petroläther gewaschen. Die Umkristallisation aus heissem Wasser lieferte farblose kleine bei 109°C schmelzende Nadeln. Ausbeute 7 g = 80% d. Th.

$C_{10}H_8O_3$	Ber.	C: 68.5 %	Ber.	H: 4.5 %
MG. 176	Gef.	C: 68.7 %	Gef.	H: 4.6 %

Bei dieser Darstellungsart ist besonders darauf zu achten, dass der Rühreffekt ausreicht, um ein Absetzen der Substanz am Boden des Kolbens zu verhindern. Ferner ist es ratsam, die Decarboxylierung nur in kleinen Portionen von je etwa 10 g vorzunehmen, da bei grösseren Mengen die Gefahr des Absetzens und Verkohlens der Säure grösser ist und auch die Kohlendioxydentwicklung zu heftig werden kann.

Versuche, nach dieser Darstellungsart auch das 5-Methoxy-chromon herzustellen, führten wegen der Löslichkeit des 5-Methoxy-chromons in kaltem Paraffinöl und der damit verbundenen schlechten Abtrennmöglichkeit zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

6.) 4-Brom-anisol.

Man löst 60 g p-Anisidin unter Erwärmen in 100 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure und 300 ml Wasser und lässt diese Lösung unter stärkerem Rühren und Eiskühlung bis auf etwa 5°C abkühlen, wobei sich Kristalle abscheiden. Unter ständigem Rühren lässt man zu diesem Gemisch langsam eine Lösung von 40 g Natriumnitrit in 200 ml Wasser zutropfen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 10°C steigt, was durch Aussenkühlung mit Eiswasser und Zugabe kleiner Eisstückchen zur Reaktionslösung leicht zu erreichen ist. In der Zwischenzeit bringt man in einen 2-l-Dreihalskolben, der mit einem Wasserdampfeinleitungsrohr, Tropftrichter und Liebigkühler versehen ist, 50 g Kupfer(I) bromid, das man am besten durch Versetzen einer schwefligsauren Kupfersulfatlösung mit einer wässrigen Kaliumbromidlösung selbst herstellt. Durch den Tropftrichter lässt man ungefähr ein Drittel der Diazoniumsalzlösung auf das Kupferbromid fließen, erwärmt und leitet Wasserdampf in die Lösung ein. In rascher Folge lässt man nach einiger Zeit auch den Rest der Diazoniumsalzlösung zufließen und leitet solange noch Wasserdampf ein, bis das Destillat nicht mehr trüb übergeht. Das übergegangene Öl trennt man im Scheidetrichter von der wässrigen Phase ab, äthert diese zweimal aus und schüttelt die mit dem Öl vereinigten Ätherauszüge zweimal mit 2n Natronlauge und trocknet sie anschließend mit Calciumchlorid. Nach dem Abdampfen des Äthers geht der Hauptteil des Öls in einem Temperaturbereich von 210-220°C über. Zur Reinigung wird es rektifiziert, wobei die zwischen 213° und 216°C übergehenden Anteile aufgefangen werden. Die Ausbeute beträgt 80 g = 84% d. Th.

C_7H_7OBr	Ber.	Br:	42.7 %
MG. 187	Gef.	Br:	42.6 %

II.) Synthesen von 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen

1.) 7,2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

In eine Lösung von 3,5 g 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd¹⁹⁾ und 4,5 g 2-Acetoxy-acetophenon^{20,21)} in 150 ml Essigester wird zehn Stunden lang bei 0°C ein mässiger, durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Die anfangs farblose Lösung färbt sich nach einiger Zeit rot und nimmt mit zunehmender Sättigung an Chlorwasserstoff schliesslich eine tiefrote Farbe an. Dann beginnen sich rote Kristalle am Einleitungsrohr und an der Kolbenwand abzuscheiden. Nach vollständiger Sättigung mit Chlorwasserstoff lässt man die Lösung zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, nutscht den ausgefallenen Kristallbrei ab und löst ihn mit ungefähr 150 ml kaltem Methanol zum grössten Teil vom Filter ab. Die dunkelrote Methanollösung wird mit

einigen Tropfen 10proz. Salzsäure versetzt und kurz aufgekocht. Anschliessend giesst man 250 ml heisse 10proz. Salzsäure zu und lässt die Lösung stehen. Nach einem Tag saugt man den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus mit wenig Salzsäure versetztem Wasser um. Man erhält das 7,2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid in Form eines feinkristallinen rotbraunen Pulvers, das bis 300° nicht schmilzt, in einer Ausbeute von 4 g = 55% d. Th.

$C_{15}H_{11}O_3Cl \cdot 1 H_2O$	Ber.	C: 61.6 %	H: 4.5 %	Cl: 12.1 %
MG. 293	Gef.	C: 61.3 %	H: 4.6 %	Cl: 12.0 %

2.) 7,3'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

In einem einfachen Fraktionierkolben von 250 ml Inhalt, dessen seitliches Ansatzrohr mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, werden 3.5 g 2,4-Dihydroxybenzaldehyd und 4.5 g 3-Acet-oxy-acetophenon^{22,21)} in 150 ml Essigester gelöst. Unter Eiskühlung leitet man 10 Stunden lang in diese Lösung einen Chlorwasserstoffstrom von mässiger Stärke ein. Dann lässt man die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung, die dunkelrot gefärbt ist und aus der sich schon einige Kristalle abgeschieden haben, bei Zimmertemperatur zwei Tage lang stehen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und in 150 ml Methanol gelöst. Die rote Methanollösung versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, kocht sie kurz auf und lässt 200 ml 10proz. Salzsäure zufließen. Der beim Abkühlen langsam ausfallende Niederschlag wird nach einem Tag abgenutscht und aus Wasser umkristallisiert, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden. Das 7,3'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid bildet ein orangerotes Pulver, das sich leicht in Methanol und verdünnter heisser Salzsäure löst. Es färbt sich bei 180° braun und schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 4.5 g = 60% d. Th.

$C_{15}H_{11}O_3Cl \cdot 1 H_2O$	Ber.	C: 61.6 %	H: 4.5 %	Cl: 12.1 %
MG. 293	Gef.	C: 61.8 %	H: 4.6 %	Cl: 12.0 %

3.) Darstellung von 7,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Für die Darstellung des an sich schon bekannten 7,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids wurde das folgende Verfahren ausgearbeitet.

In einem mit Einleitungsrohr versehenen Kolben werden 3.5 g 2,4-Dihydroxybenzaldehyd und 4.5 g 4-Acetoxy-acetophenon^{23,21)} in 150 ml Essigester gelöst. Leitet man in diese Lösung unter Eiskühlung einen mässigen Chlorwasserstoffstrom, so färbt sich die anfangs farblose Lösung nach kurzer Zeit rot und nimmt mit steigender Sättigung an Chlorwasserstoff eine immer intensiver werdende Rotfärbung an. Nachdem man durch 10stündiges Einleiten eine vollständige Sättigung erreicht

hat, beendet man die Chlorwasserstoffzufuhr und lässt die Lösung zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab und löst sie in 150 ml Methanol. Die dunkelrote Methanollösung versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, erhitzt sie zum Sieden und giesst anschliessend 200 ml heisse 10proz. Salzsäure zu. Nach einigen Stunden scheiden sich nach dem Abkühlen spießförmige stahlblaue Kristalle ab, die sich leicht in Methylalkohol und 10proz. heisser Salzsäure lösen, aus der sie umkristallisiert werden können. Die Ausbeute beträgt 5 g = 65% d. Th. Das Produkt spaltet bei 180° Wasser ab und schmilzt bei 248° unter Zersetzung.

$C_{15}H_{11}O_3Cl \cdot 1 H_2O$	Ber.	C:	61.6 %	H:	4.5 %	Cl:	12.1 %
MG. 293	Gef.	C:	61.5 %	H:	4.4 %	Cl:	12.1 %

4.) Versuche zur Darstellung von 5,2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyrylium-chlorid.

Man löste 3.5 g 2,6-Dihydroxy-benzaldehyd^{24,25)} und 4.5 g 2-Acetoxy-acetophenon in 150 ml Essigester und leitete bei 0° C einen mässigen Strom von Chlorwasserstoff ein. Nach einiger Zeit begann ein roter Niederschlag sich abzuscheiden, dessen Menge im weiteren Verlauf des Einleitens zunahm. Nachdem man durch zehnstündiges Einleiten eine vollständige Sättigung der Lösung an Chlorwasserstoff erreicht hatte, beendete man das Einleiten und liess die Lösung zwei Tage stehen. Dann saugte man den ausgeschiedenen Niederschlag ab und vertrieb ihn mit Methanol. Dabei zeigte es sich, dass diese rote Substanz in Methanol vollkommen unlöslich war. Auch in heisser 10proz. Salzsäure löste sie sich nicht. Sie wies keine der bei den anderen Anthocyanidinen beobachteten Eigenschaften auf. Offensichtlich lag ein Polymerisat vor, das nicht näher untersucht wurde.

In einem weiteren Versuch wurden 4 g 2,6-Dimethoxy-benzaldehyd und 4 g 2-Methoxy-acetophenon²⁶⁾ in 200 ml Essigester gelöst. Unter Eiskühlung leitete man 15 Stunden einen mässigen Chlorwasserstoffstrom ein und liess die völlig mit Chlorwasserstoff gesättigte Essigesterlösung noch zwei Tage bei Raumtemperatur stehen. Der im Laufe dieser Zeit ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 150 ml kaltem Methanol verrieben. Anschliessend wurde diese Methanollösung filtriert und bis zur Trockne eingedampft. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende Pulver wurde mit 200 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure 10 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und anschliessend die Hauptmenge der Bromwasserstoffsäure im Vakuum abdestilliert. Das dabei anfallende amorphe Pulver löste sich leicht in Methylalkohol mit roter Farbe, dagegen nur sehr schwer in heisser verdünnter Salzsäure, während es in der Kälte in verdünnten Säuren praktisch unlöslich war. Es gelang trotz vieler Umkristallisations-

versuche nicht, dieses amorphe Pulver zu reinigen und in eine kristallisierte Form überzuführen. Da auch die durch die Analyse gelieferten Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff weit von den erwarteten abwichen, wurde darauf verzichtet, durch Umsetzen mit Silberchlorid zu dem entsprechenden Chlorid zu gelangen.

$C_{15}H_{11}O_3Br$	Ber. C: 56.3 %	Ber. H: 3.4 %
MG. 320	Gef. C: 63.6 %	Gef. H: 5.2 %

5.) Versuch zur Darstellung von 5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

3.5 g 2,6-Dihydroxy-benzaldehyd und 4.5 g 4-Acetoxy-acetophenon wurden in 150 ml Essigester gelöst und bei 0° in diese Lösung ein mässiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Nach ungefähr einer halben Stunde begann die Abscheidung eines roten Niederschlags, dessen Menge sich im weiteren Verlauf des Einleitens vermehrte. Nach zehn Stunden beendete man das Einleiten und liess die Lösung zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und mit 150 ml Methanol verrieben, wobei festgestellt werden konnte, dass er darin vollkommen unlöslich war. Auch in verdünnter heisser Salzsäure und in anderen Lösungsmitteln für Anthocyanidine löste sich das Produkt nicht. Es zeigte genau die gleichen Eigenschaften wie das in Versuch 4/1 erhaltene Produkt, stellte also vermutlich ebenfalls ein Polymerisationsprodukt des 2,6-Dihydroxy-benzaldehyds dar.

6.) 5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Man löst 3.5 g 2,6-Dimethoxy-benzaldehyd²⁴⁾ und 3.5 g 4-Methoxy-acetophenon in 150 ml Essigester und leitet unter Eiskühlung 15 Stunden lang einen mässigen Chlorwasserstoffstrom ein. Nach dem Einleiten lässt man die Lösung drei Tage lang bei Raumtemperatur stehen, filtriert die ausgeschiedenen Kristalle ab, verreibt sie mit 200 ml Methanol und dampft nach dem Filtrieren die rotgefärbte Methanollösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Die dabei anfallende Substanz kocht man mit 200 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure acht Stunden unter Rückfluss und engt dann die Lösung im Vakuum auf etwa 30 ml ein. Beim Abkühlen fallen Kristalle aus, die mit einer Glasfritte abgesaugt werden und in 150 ml Methanol gelöst werden. Man versetzt diese Lösung mit 15 ml 10proz. Salzsäure, kocht sie mit frisch gefälltem Silberchlorid zwanzig Minuten lang, filtriert ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbad etwas ein. Die beim Abkühlen ausfallenden dunkelbraunen, grünlich schimmernden Kristalle werden abgenutzt und aus 10proz. Salzsäure umkristallisiert. Man erhält dabei die unterhalb 300°C nicht schmelzende Substanz in einer Ausbeute von 2.5 g = 35% d. Th.

$C_{15}H_{11}O_3Cl \cdot 1 H_2O$	Ber. C: 61.6 %	Ber. H: 4.5 %
MG. 293	Gef. C: 61.4 %	Gef. H: 4.4 %

7.) 7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Man löst 3.5 g 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd und 4 g 2-Methoxyacetophenon in 150 ml Essigester und leitet bei 0°C einen mässigen Chlorwasserstoffstrom ein, wobei die anfangs farblose Lösung eine immer intensiver werdende Rotfärbung annimmt und langsam Kristalle sich abzuscheiden beginnen. Nach 10 Stunden beendet man das Einleiten und lässt die Lösung zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit wird das in Form karminroter Nadeln ausgefallene Produkt abgesaugt und aus 10proz. Salzsäure umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 185°C. Ausbeute: 6 g = 75 % d. Th.

$C_{16}H_{13}O_3Cl \cdot 2 H_2O$	Ber.	Cl:	10.9 %
	Gef.	Cl:	10.9 %

MG. 325.

8.) 7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

0.5 g 7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid werden in 50 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und mit 5 ml 20proz. Perchlorsäure versetzt. Der dabei entstehende Niederschlag wird durch Erhitzen in Lösung gebracht. Beim Erkalten kristallisiert das Perchlorat in orangefarbenen, bei 196°C schmelzenden Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % d. Th.

$C_{16}H_{13}O_7Cl$	Ber.	C:	54.4 %	Ber.	H:	3.7 %
	Gef.	C:	54.3 %	Gef.	H:	3.7 %

MG. 353

9.) 7-Methoxy-2'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Man löst 3.5 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd²⁷⁾ und 4.5 g 2-Acetoxyacetophenon in 150 ml Essigester und leitet unter Eiskühlung trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach 10 Stunden beendet man das Einleiten und lässt die dunkelrote Essigesterlösung 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Es fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt und in 150 ml Methanol gelöst wird. Die Methanolösung versetzt man anschliessend mit einigen Kubikzentimetern 10proz. Salzsäure, erhitzt zum Sieden und giesst zu der heissen Lösung 200 ml heisse 10proz. Salzsäure. Erst nach mehrtägigem Stehen fällt das Produkt aus der Lösung aus. Es kristallisiert in rotbraunen bei 188°C unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, die aus 10proz. Salzsäure umkristallisiert werden können. Die Ausbeute beträgt 3.5 g = 50 % d. Th.

$C_{16}H_{13}O_3Cl \cdot 2 H_2O$	Ber.	Cl:	10.9 %
	Gef.	Cl:	10.8 %

MG. 325

10.) 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid

In einem Fraktionierkolben werden 3.5 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd und 4.5 g 4-Acetoxy-acetophenon in 150 ml Essigester gelöst und in diese Lösung bei 0°C Chlorwasserstoff eingeleitet. Nachdem die Lösung durch 10stündiges Einleiten vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, lässt man sie zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen und saugt dann den entstandenen Niederschlag ab. Er wird in 150 ml Methanol gelöst und mit 10 ml 10proz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Aus der mit 200 ml 10proz. Salzsäure versetzten heißen Methanollösung kristallisiert beim Abkühlen langsam das 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid in karminroten Nadeln aus, die nach 12 Stunden abgesaugt werden. Das Produkt, das schon sehr rein ist, kann aus 10proz. Salzsäure umkristallisiert werden. Es sintert bei 150°C und schmilzt bei 203°C unter Zersetzung. Ausbeute: 5.5 g = 70% d. Th.

$C_{16}H_{13}O_3Cl \cdot 1 H_2O$	Ber. Cl:	11.5 %
	Gef. Cl:	11.5 %

MG. 307

11.) 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

Unter Erwärmen werden 0.5 g 7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid in 30 ml Eisessig gelöst und mit 5 ml Perchlorsäure versetzt. Hierbei fällt das Perchlorat aus, das durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten kristallisiert das Salz in orangefarbenen violett schimmernden bei 214°C schmelzenden Nadeln in einer Ausbeute von ca. 90% d. Th. aus.

$C_{16}H_{13}O_7Cl$	Ber. Cl:	10.1 %	Gef. Cl:	10.0 %
---------------------	----------	--------	----------	--------

MG. 353

12.) 7,2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

In eine Lösung von 3.5 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd und 3.5 g 2-Methoxy-acetophenon in 150 ml Essigester wird unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die anfangs farblose Lösung mit zunehmender Sättigung an Chlorwasserstoff eine immer intensiver werdende Rotfärbung annimmt. Nach ungefähr 10 Stunden beendet man das Einleiten und lässt die Lösung bei Zimmertemperatur zwei Tage lang stehen. Während dieser Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt in goldbraunen Nadeln ab, die abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen werden. Die Substanz kann aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden. Fp: 102°C unter Zersetzung Ausbeute: 5 g = 65% d. Th.

$C_{17}H_{15}O_3Cl \cdot 1 H_2O$	Ber. Cl:	11.0 %
	Gef. Cl:	11.1 %

MG. 321

13.) 7,2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

In 30 ml Eisessig werden unter Erwärmen 0.5 g 7,2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid gelöst und mit 5 ml 20proz. Perchlorsäure versetzt. Es fällt sofort ein voluminöser Niederschlag aus, den man durch Erhitzen löst. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das Perchlorat in hellroten Nadeln aus, die nach dem Absaugen zweimal mit Äther gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 85 % d. Th. Fp: 244°C.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber.	C:	55.6 %	Ber.	H:	4.1 %
MG. 367	Gef.	C:	55.7 %	Gef.	H:	4.1 %

14.) 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Man löst 3.5 g 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd und 3.5 g 4-Methoxy-acetophenon in 150 ml Essigester und leitet bei einer Temperatur von 0°C einen mässigen Chlorwasserstoffstrom in die Lösung. Nachdem man durch zehnstündiges Einleiten die inzwischen tiefrot gewordene Lösung völlig mit Chlorwasserstoff gesättigt hat, lässt man sie bei Raumtemperatur 48 Stunden lang stehen, saugt das in Form orangeroter Nadeln auskristallisierte 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid ab und wäscht dreimal mit je 30 ml Äther nach. Beim Umkristallisieren aus 10proz. Salzsäure fallen schliesslich 5 g Substanz in Form orangeroter Nadeln an, was einer Ausbeute von 65 % d. Th. entspricht. Nach der Sinterung bei 120°C schmilzt die Substanz bei 136°C unter Zersetzung.

$C_{17}H_{15}O_3Cl \cdot 1 H_2O$	Ber.	Cl:	11.0 %
MG. 321	Gef.	Cl:	11.1 %

15.) 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

0.5 g 7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid werden unter Erwärmen in 30 ml Eisessig gelöst und mit 5 ml 20proz. Perchlorsäure versetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird durch Erhitzen in Lösung gebracht. Beim Erkalten kristallisiert das Perchlorat in orangeroten Nadeln aus, die abgenutzt und zweimal mit je 30 ml Äther gewaschen werden. Die Substanz, die in einer Ausbeute von ca. 85 % d. Th. erhalten wurde, schmilzt nach der bei 260°C eintretenden Sinterung bei 266°C.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber.	C:	55.6 %	Ber.	H:	4.1 %
MG. 367	Gef.	C:	55.7 %	Gef.	H:	4.1 %

III. Synthesen von 4-Phenyl-benzopyryliumsalzen

1.) 7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

Zu einer aus 2 g Magnesium und 10 g o-Brom-anisol in 75 ml absolutem Äther in einem 250 ml-Drehalskolben bereiteten Grignardlösung lässt man bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren eine Lösung von 2 g 7-Methoxy-chromon in 100 ml wasserfreiem Benzol langsam zutropfen und rührt noch 2 Tage lang. Nach dieser Zeit giesst man die Lösung in eine wässrige Ammonchlorid-lösung, die soviel Ammonchlorid enthalten muss, um das ausfallende Magnesium-hydroxyd lösen zu können. Man trennt im Scheidetrichter die Äther-Benzolschicht ab, wäscht sie mit 50 ml Wasser und schüttelt sie mit 10 ml 25proz. Perchlorsäure solange, bis das Perchlorat ausfällt. Es wird abgenutscht, mit Benzol und anschliessend mit Äther gewaschen und zur Reinigung aus 20proz. Perchlorsäure umkristallisiert. Die reine Substanz, die in einer Ausbeute von ca. 1 g = 25% d. Th. erhalten wird, kristallisiert in bräunlichen Nadeln, die bei 193°C schmelzen.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber.	C: 55.6 %	H: 4.1 %	OCH ₃ : 16.9 %
MG. 367	Gef.	C: 55.4 %	H: 4.2 %	OCH ₃ : 16.7 %

Versuche, aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes durch Ausziehen mit verschiedenen stark konzentrierter (5 bis 15proz.) Salzsäure ein Chlorid auszufällen, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen; denn einerseits kristallisierte selbst bei Verwendung konzentrierter Salzsäure kein Salz aus, andererseits konnten nach dem Eindampfen der Säure im Vakuum nur Verharzungsprodukte gewonnen werden.

2.) 7,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

Zu einer wie oben aus 10 g p-Brom-anisol gewonnenen Grignardlösung lässt man ebenfalls bei Zimmertemperatur unter Rühren eine Lösung von 2 g 7-Methoxy-chromon in 100 ml wasserfreiem Benzol zutropfen. Dann rührt man die Lösung, aus der sich nach einiger Zeit eine geringe Menge öligler Zersetzungsprodukte absetzt, zwei Tage lang. Zur Aufarbeitung wird die ätherische Lösung vom nicht umgesetzten Magnesium und den öligen Verharzungsprodukten abdekantiert und wie in Versuch (1) mit wässriger Ammonchloridlösung versetzt. Aus der mit ca. 50 ml Wasser nachgewaschenen ätherischen Phase fällt beim Schütteln mit 10 ml 25proz. Perchlorsäure das Perchlorat aus. Es wird mit einer Glasfritte abgesaugt und mit Benzol und Äther gewaschen. Zur Reinigung kristallisiert man es aus 20proz. Perchlorsäure um, aus der es in gelbbraunen, blau schimmernden Nadeln, die bei 134°C schmelzen, in einer Ausbeute von ca. 1 g = 25 % d. Th. auskristallisiert.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber.	C: 55.6 %	H: 4.1 %	OCH_3 : 16.9 %
MG. 367	Gef.	C: 55.7 %	H: 4.1 %	OCH_3 : 16.8 %

Auch hier gelang es nicht, aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes durch Ausziehen mit 5-15proz. Salzsäure ein kristallisiertes Phenyl-benzopyryliumchlorid zu gewinnen.

3.) 5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

Man tropft unter ständigem Rühren zu einer nach Versuch (1) aus 10 g o-Brom-anisol hergestellten Grignardlösung eine Lösung von 2 g 5-Methoxy-chromon in 100 ml absolutem Benzol und rührt dann zwei Tage lang. Die Aufarbeitung auf das Perchlorat geschieht wie in Versuch (2). Das aus 20proz. Perchlorsäure umkristallisierte Produkt fällt in zinnoberroten Nadeln in einer Ausbeute von etwa 20% d. Th. an. Fp.: 181°C unter Zersetzung.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber.	C: 55.6 %	H: 4.1 %	OCH_3 : 16.9 %
MG. 367	Gef.	C: 55.5 %	H: 4.0 %	OCH_3 : 17.0 %

Die auch hier angestellten Versuche zur Abscheidung eines Chlorides durch Behandeln der ätherischen Reaktionslösung mit 5-15proz. Salzsäure lieferten ebenfalls kein kristallisiertes Produkt.

4.) 5,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

Man stellt wie in Versuch (2) aus 10 g p-Bromanisol eine Grignardlösung her und lässt in diese langsam unter ständigem Rühren die Lösung von 2 g 5-Methoxy-chromon in 100 ml wasserfreiem Benzol zutropfen. Nachdem ebenfalls zwei Tage lang gerührt wurde, geschieht die weitere Aufarbeitung auf das Perchlorat wie in den vorhergehenden Versuchen. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus 20proz. Perchlorsäure erhält man in einer Ausbeute von 25% d. Th. etwa 1 g Reinsubstanz in karminroten Nadeln, die bei 184°C unter Zersetzung schmelzen.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber.	C: 55.6 %	H: 4.1 %	OCH_3 : 16.9 %
MG. 367.	Gef.	C: 55.7 %	H: 4.1 %	OCH_3 : 16.9 %

Auch hier schlugen alle Versuche, durch Behandeln der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit 5-15proz. Salzsäure ein kristallisiertes Chlorid zu erhalten, fehl.

5.) Versuche zur Entmethylierung des 7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyrylium-perchlorats.

200 mg 7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat wurden mit 1.5 g Phenol versetzt und mit 25 ml Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) eine halbe Stunde lang in der Zeisel-Apparatur gekocht. Dabei bildete sich auf der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit ein grünlich schimmernder dünner Film, der sich am Kolbenrand absetzte. Anschliessend wurde das Phenol nach Zugabe von 10 ml Wasser durch Schütteln mit Benzol abgetrennt und versucht, aus einem Teil der wässrigen Lösung das Jodid durch Versetzen mit Äther auszufällen. Da dies misslang, wurde die Hauptmenge der Lösung im Vakuum auf ein geringes Volumen eingeeengt. Dabei erfolgte die Abscheidung eines gummiartigen violetten Produktes, das beim längeren Stehen zwar etwas fester wurde, jedoch trotz mehrmaliger Umkristallisationsversuche nicht in eine kristallisierte Form überzuführen war. Es löste sich mit violetter Farbe in Methanol, war in verdünnten Säuren in der Kälte praktisch unlöslich und löste sich in ihnen in der Hitze auch nur sehr schwer und in geringem Umfang. Danach scheint eine weitergehende Zersetzung stattgefunden zu haben.

In einem weiteren Versuch wurden 0.2 g des Pyryliumsalzes mit 20 ml Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) ohne Phenolzusatz eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Es kam auch hier wieder zur Ausbildung eines grünlich schimmernden Filmes auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Der Versuch, aus der anschliessend mit 10 ml Wasser versetzten Lösung das Jodid mit Äther auszufällen, schlug wiederum fehl und es kam beim Einengen der Lösung im Vakuum wie beim ersten Versuch zur Abscheidung einer gummiartigen Substanz, die die gleichen Eigenschaften aufwies wie das beim Entmethylierungsversuch in Gegenwart von Phenol erhaltene Produkt.

Bei einem anschliessenden Spaltungsversuch mit 48proz. Bromwasserstoffsäure wurden 200 mg 7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat in 25 ml Säure unter Erwärmen gelöst und eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung eines festen amorphen Produktes, das nach Beendigung des Erhitzens mit einer Glasfritte abgesaugt wurde. Es löste sich leicht in Methanol, war jedoch ebenfalls in verdünnten Säuren in der Kälte praktisch unlöslich und auch in der Hitze war die Löslichkeit sehr gering. Beim Einengen der filtrierten Lösung fiel noch eine geringe Menge des amorphen Produktes aus, das auch nicht in eine kristallisierte Form gebracht werden konnte.

Schliesslich wurden noch 200 mg der Dimethoxy-Verbindung mit 20 ml 50proz. Perchlorsäure im Ölbad zehn Stunden lang auf 150°C erhitzt. Dabei zeigte sich bis zum Schluss der Reaktion nicht die geringste Abscheidung eines Niederschlags. Beim Abkühlen fiel eine kristalline Substanz aus, die die gleiche

Farbe und Kristallform wie die Ausgangsverbindung aufwies. Die Vermutung, dass bei diesem Erhitzen das Molekül intakt geblieben war, wurde durch die anschliessend durchgeführte Methoxylbestimmung bestätigt, die die erwarteten Werte lieferte.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber. OCH_3 :	16.9 %
MG. 367	Gef. OCH_3 :	16.8 %

6.) Versuche zur Entmethylierung des 7,4'-Dimethoxy-4-phenyl-,
5,2'-Dimethoxy-4-phenyl- und 5,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzo-
pyryliumperchlorats.

Analog den im vorhergehenden Abschnitt (5) beschriebenen Versuchen wurde angestrebt, die Methylgruppen in diesen drei Verbindungen abzuspalten. Die Versuche, diese Spaltung mit Jodwasserstoffsäure mit und ohne Zusatz von Phenol sowie mit 48proz. Bromwasserstoffsäure durchzuführen, lieferten in allen drei Fällen gleichfalls gummiartige bzw. amorphe Produkte.

Nach dem Erhitzen mit Perchlorsäure kristallisierte in allen drei Fällen auch hier die Ausgangssubstanz unverändert wieder aus, wie ebenfalls durch Methoxylbestimmungen bewiesen werden konnte.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$	Ber. OCH_3 :	16.9 %
MG. 367	Gef. OCH_3 :	16.9 % (7,4'-Dimethoxy-Verbindung)
	Gef. OCH_3 :	16.7 % (5,2'-Dimethoxy-Verbindung)
	Gef. OCH_3 :	17.0 % (5,4'-Dimethoxy-Verbindung)

IV. Durchführung der Absorptionsmessungen

Die Messungen der Absorptionsspektren der synthetisierten 2-Phenyl- und 4-Phenyl-benzopyryliumsalze wurden mit einem Unicam-Gerät durchgeführt. In fast allen Fällen wurden die Messungen bei zwei verschiedenen p_H -Werten vorgenommen und zwar bei $p_H = 3$ und bei $p_H = 8$. Eine Ausnahme bildeten lediglich die Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorate, die wegen ihrer Alkaliempfindlichkeit nur in saurem Medium in 0.5n Perchlorsäure vermessen wurden, sowie das gleichfalls alkaliempfindliche 7-Methoxy-2'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid, welches ebenfalls nur in saurer Lösung und zwar bei $p_H = 3$ vermessen wurde.

Als Standardlösungen für die beiden p_H -Werte dienten die bekannten Pufferlösungen, und zwar für die Messungen bei $p_H = 3$ ein Glykokoll-Salzsäurepuffer und für die Messungen bei $p_H = 8$ ein Phosphatpuffer.

Zur Herstellung der Messlösungen wurden 0.1 mMol der betreffenden Substanz in einem 100 ml-Messkolben eingewogen und der Kolben bis zur Marke mit analysenreinem Methanol aufgefüllt. Zur Messung wurden jeweils 10 ml dieser millimolaren methanolischen Farbstofflösung in ein 100 ml-Messkölbchen abpipettiert und das Kölbchen bis zur Marke mit der entsprechenden Pufferlösung (im Falle der Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorate mit 0.5n Perchlorsäure) aufgefüllt. Diese 10^{-4} molare Farbstofflösung bestimmten p_H -Wertes wurde in eine 1 mm-Küvette gefüllt und damit unter Zuhilfenahme einer zweiten mit reiner Pufferlösung gefüllten 1 mm-Vergleichsküvette die Messung des Absorptionsspektrums durchgeführt. Die durch diese Messungen ermittelten Werte von E und log k sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Gemessen wird die Extinktion E, die definiert ist durch den Logarithmus des Quotienten der Intensität des einfallenden Lichtes I_0 und der Intensität des austretenden Lichtes L. Sie ist proportional der Konzentration c des Farbstoffes in Mol/Liter und der Schichtdicke d der durchstrahlten Lösung in cm. Der Proportionalitätsfaktor k wird als der molekulare Extinktionskoeffizient bezeichnet.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d \quad (1) \text{ und}$$

$$k = \frac{E}{c \cdot d} \quad (2).$$

Tabelle 1

Pelargonidin in schwach salzsaurer alkoholischer Lösung Absorptionsmessung von S. Schou¹⁵⁾

Maxima		Minima	
λ [m μ]	log k	λ [m μ]	log k
504.5	4.25	465	3.58
454	3.65	432	3.53
400.5	3.94	358	3.30
331	3.64	314	3.46
267	4.34	247.5	4.13

Tabelle 2

7,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid

a) Messung bei $p_H = 3$

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	lg k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	lg k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	lg k
800	0		470	261	4.42	400	69	3.84
750	0		465	312	4.49	390	67	3.83
700	0		460	338	4.53	380	65	3.81
650	0		455	339	4.53	370	66	3.82
600	0		450	325	4.51	360	62	3.79
550	0		445	302	4.48	350	50	3.70
520	10	3.0	440	259	4.41	340	43	3.63
500	16	3.20	435	222	4.35	330	41	3.61
490	51	3.71	430	193	4.29	320	42	3.62
485	106	4.03	425	161	4.21	310	46	3.66
480	134	4.13	420	130	4.11	300	53	3.72
475	201	4.30	410	92	3.96			

b) Messung bei $p_H = 8$

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	lg k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	lg k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	lg k
800	11	3.04	530	525	4.72	420	21	3.32
750	0		525	498	4.70	410	22	3.34
700	0		520	475	4.68	400	26	3.42
650	0		515	433	4.64	390	31	3.49
600	0		510	390	4.59	380	32	3.51
580	10	3.0	500	308	4.49	370	29	3.46
570	70	3.85	490	239	4.38	360	22	3.34
560	195	4.29	480	160	4.20	350	12	3.08
550	385	4.59	470	108	4.03	340	10	3.0
545	453	4.66	460	73	3.86	330	12	3.08
540	515	4.71	450	51	3.71	320	24	3.38
535	530	4.72	440	32	3.51	310	40	3.60
			430	24	3.38	300	65	3.81

Tabelle 3

5,4'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	8	2.90	450	295	4.47
750	7	2.84	445	280	4.45
700	6	2.78	440	255	4.41
650	8	2.90	435	212	4.33
600	10	3.0	430	198	4.30
550	13	3.11	420	148	4.17
530	16	3.20	410	112	4.05
520	20	3.30	400	103	4.01
510	26	3.42	390	102	4.01
500	56	3.75	380	104	4.02
495	102	4.01	370	98	3.99
490	132	4.12	360	94	3.97
485	175	4.24	350	91	3.96
480	212	4.33	340	92	3.96
475	252	4.40	330	95	3.98
470	280	4.45	320	102	4.01
465	299	4.48	310	111	4.05
460	309	4.49	300	123	4.09
455	308	4.49			

Tabelle 3 (Fortsetzung)b) Messung bei $p_H = 8$

$\lambda[\mu\text{m}]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\mu\text{m}]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	11	3.04	480	143	4.16
750	10	3.0	470	122	4.09
700	5	2.70	460	109	4.04
650	6	2.78	450	101	4.01
600	18	3.26	440	96	3.98
590	28	3.45	430	89	3.95
580	61	3.79	420	91	3.96
570	126	4.10	410	95	3.98
560	198	4.30	400	104	4.02
555	231	4.36	390	109	4.04
550	259	4.41	380	119	4.08
545	301	4.48	370	132	4.12
540	319	4.50	360	144	4.16
535	337	4.53	350	149	4.17
530	339	4.53	340	148	4.17
520	317	4.50	330	138	4.14
510	278	4.44	320	130	4.11
500	235	4.36	310	118	4.07
490	191	4.28	300	121	4.08

Tabelle 4

7,2'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k
800	10	3.0	440	198	4.30
750	8	2.90	435	178	4.25
700	7	2.85	430	164	4.21
650	6	2.78	425	143	4.16
600	8	2.90	420	139	4.14
580	9	2.95	415	141	4.15
550	9	2.95	410	149	4.17
520	13	3.11	400	172	4.24
500	38	3.58	390	167	4.22
490	85	3.93	380	139	4.14
480	160	4.20	370	118	4.07
475	191	4.28	360	104	4.02
470	218	4.34	350	100	4.0
465	225	4.35	340	102	4.01
460	234	4.37	330	112	4.05
455	237	4.38	320	120	4.08
450	228	4.36	310	128	4.11
445	217	4.34	300	122	4.09

Tabelle 4 (Fortsetzung)

b) Messung bei $p_H = 8$

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	11	3.04	470	155	4.19
750	10	3.0	460	124	4.09
700 ₂₀	9	2.95	450	111	4.05
650	8	2.90	440	109	4.04
600	9	2.95	430	112	4.05
580	12	3.08	420	120	4.08
560	28	3.45	410	111	4.05
550	49	3.69	400	100	4.0
540	118	4.07	390	88	3.94
530	188	4.27	380	91	3.96
520	232	4.37	370	101	4.0
515	257	4.41	360	111	4.05
510	263	4.42	350	313	4.05
505	268	4.43	340	110	4.04
500	261	4.42	330	103	4.01
495	252	4.40	320	100	4.0
490	238	4.38	310	100	4.0
485	221	4.34	300	108	4.03
480	198	4.30			

Tabelle 5

7,3'-Dihydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$ $c = 10^{-4}$ Mol/Liter $d = 0.1$ cm

$\lambda[m\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[m\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	0		395	166	4.22
750	0		390	177	4.25
700	0		385	191	4.28
650	0		380	196	4.29
600	0		375	202	4.30
550	0		370	200	4.30
500	11	3.04	365	198	4.30
480	16	3.20	360	189	4.28
460	45	3.65	355	181	4.26
450	68	3.83	350	167	4.22
440	80	3.90	345	153	4.18
430	92	3.96	340	142	4.15
420	109	4.04	335	129	4.11
415	115	4.06	330	115	4.06
410	126	4.10	320	97	3.99
405	140	4.15	310	86	3.93
400	154	4.19	300	73	3.86

Tabelle 5 (Fortsetzung)

b) Messung bei $p_H = 8$

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	0		465	208	4.32
750	0		460	202	4.31
700	0		455	197	4.29
650	0		450	186	4.27
600	0		445	176	4.25
550	12	3.08	440	166	4.22
540	35	3.54	435	151	4.18
535	53	3.72	430	140	4.15
530	65	3.81	420	115	4.06
525	83	3.92	410	93	3.97
520	100	4.0	400	73	3.86
515	121	4.08	390	62	3.79
510	133	4.12	380	57	3.76
505	150	4.18	370	63	3.80
500	165	4.22	360	68	3.83
495	180	4.26	350	73	3.86
490	194	4.29	340	73	3.86
485	205	4.31	330	72	3.86
480	211	4.32	320	71	3.85
475	217	4.34	310	74	3.87
470	212	4.33	300	75	3.88

Tabelle 6

7-Hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$ $c = 10^{-4}$ Mol/Liter $d = 0.1$ cm

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	2	2.30	425	242	4.38
750	0		420	240	4.38
700	0		415	216	4.33
650	0		410	196	4.29
600	0		405	174	4.24
550	2	2.30	400	152	4.18
500	4	2.60	390	122	4.09
490	6	2.78	380	106	4.03
480	11	3.04	370	96	3.98
470	34	3.53	360	93	3.97
465	61	3.79	350	83	3.92
460	86	3.93	340	66	3.82
455	130	4.11	330	50	3.70
450	161	4.21	320	39	3.59
445	203	4.31	315	36	3.56
440	230	4.36	310	35	3.54
435	241	4.38	305	41	3.61
430	242	4.38	300	48	3.68

Tabelle 6 (Fortsetzung)

b) Messung bei $p_H = 8$

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	11	3.04	460	193	4.29
750	8	2.90	450	176	4.25
700	7	2.85	440	148	4.17
650	6	2.78	430	123	4.09
600	9	2.95	420	93	3.97
570	16	3.20	410	65	3.81
550	33	3.52	400	46	3.66
540	52	3.72	390	42	3.62
530	80	3.90	380	40	3.60
520	100	4.0	370	48	3.68
510	143	4.16	360	58	3.76
500	172	4.24	350	73	3.86
490	197	4.29	340	75	3.88
485	208	4.32	330	76	3.88
480	211	4.33	320	76	3.88
475	212	4.33	310	78	3.89
470	212	4.33	300	80	3.90
465	206	4.31			

Tabelle 7

7-Hydroxy-4'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$ $c = 10^{-4}$ Mol/Liter $d = 0.1$ cm

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	8	2.90	440	254	4.40
750	7	2.85	435	226	4.35
700	8	2.90	430	195	4.29
650	8	2.90	425	169	4.23
600	9	2.95	420	144	4.16
550	10	3.0	410	128	4.11
520	14	3.15	400	104	4.02
500	32	3.51	390	107	4.03
490	59	3.77	380	115	4.06
485	93	3.97	370	119	4.08
480	139	4.14	360	114	4.06
475	202	4.31	350	102	4.01
470	260	4.42	340	92	3.96
465	302	4.48	330	88	3.94
460	325	4.52	320	90	3.95
455	325	4.52	310	104	4.02
450	317	4.50	300	99	3.99
445	291	4.46			

Tabelle 7 (Fortsetzung)

b) Messungen bei $p_H = 8$

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	9	2.95	470	245	4.39
750	7	2.85	465	230	4.36
700	6	2.78	460	217	4.34
650	8	2.90	455	198	4.30
600	8	2.90	450	179	4.25
570	10	3.0	440	144	4.16
550	13	3.11	430	111	4.05
540	22	3.34	420	79	3.90
530	53	3.72	410	63	3.80
525	98	3.99	400	48	3.68
520	136	4.13	390	52	3.72
515	188	4.27	380	70	3.85
510	199	4.30	370	86	3.93
505	225	4.35	360	94	3.97
500	251	4.40	350	90	3.95
495	265	4.42	340	78	3.89
490	275	4.44	330	66	3.82
485	275	4.44	320	62	3.79
480	268	4.43	310	56	3.75
475	259	4.41	300	57	3.76

Tabelle 8

7-Hydroxy-2'-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$ $c = 10^{-4}$ Mol/Liter $d = 0.1$ cm

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	5	2.70	405	78	3.89
750	3	2.48	400	87	3.94
700	6	2.78	395	98	3.99
650	7	2.84	390	110	4.04
600	8	2.90	385	123	4.09
550	9	2.95	380	135	4.13
500	14	3.15	375	147	4.17
490	17	3.23	370	151	4.18
480	25	3.40	365	154	4.19
470	53	3.72	360	154	4.19
460	78	3.89	355	150	4.18
450	84	3.92	350	137	4.14
445	81	3.91	340	119	4.08
440	77	3.89	330	92	3.96
435	72	3.86	320	79	3.90
430	70	3.85	310	66	3.82
420	67	3.83	300	53	3.72
410	70	3.85			

Tabelle 8 (Fortsetzung)

b) Messung bei $p_H = 8$

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	8	2.90	460	165	4.22
750	7	2.84	450	150	4.18
700	7	2.84	440	131	4.12
650	7	2.84	430	109	4.04
600	8	2.90	420	89	3.95
580	10	3.00	410	72	3.86
550	15	3.18	400	57	3.76
530	29	3.46	390	54	3.73
520	94	3.97	380	52	3.72
510	124	4.10	370	54	3.73
500	149	4.17	360	56	3.75
495	157	4.20	350	54	3.73
490	174	4.24	340	48	3.68
485	178	4.25	330	44	3.64
480	182	4.26	320	43	3.63
475	182	4.26	310	46	3.66
470	180	4.25	300	49	3.69
465	173	4.24			

Tabelle 9

7-Methoxy-4'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$ $c = 10^{-4}$ Mol/Liter $d = 0.1$ cm

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	$\log k$	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	5	2.70	435	296	4.47
750	0		430	252	4.40
700	0		425	208	4.32
650	0		420	168	4.23
600	0		415	134	4.13
550	0		410	107	4.03
500	11	3.04	405	83	3.92
495	36	3.56	400	66	3.82
490	64	3.81	395	49	3.69
485	121	4.08	390	42	3.62
480	195	4.29	380	36	3.56
475	281	4.45	370	34	3.53
470	361	4.56	360	33	3.52
465	423	4.63	350	23	3.36
460	452	4.66	340	20	3.30
455	453	4.66	330	21	3.32
450	430	4.63	320	27	3.43
445	389	4.59	310	29	3.46
440	345	4.54	300	36	3.56

Tabelle 9 (Fortsetzung)

b) Messung bei $p_H = 8$.

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	18	3.26	490	356	4.55
750	15	3.18	485	323	4.51
700	13	3.11	480	300	4.48
650	10	3.00	475	275	4.44
600	19	3.28	470	246	4.39
580	33	3.52	460	189	4.28
570	61	3.79	450	150	4.18
565	86	3.93	440	123	4.09
560	123	4.09	430	104	4.02
555	166	4.22	420	94	3.97
550	222	4.35	410	89	3.95
545	273	4.44	400	86	3.93
540	308	4.49	390	85	3.93
535	346	4.54	380	84	3.92
530	368	4.57	370	84	3.92
525	379	4.58	360	89	3.95
520	395	4.60	350	101	4.00
515	413	4.62	340	111	4.05
510	423	4.63	330	113	4.06
505	426	4.63	320	114	4.06
500	411	4.61	310	123	4.09
495	390	4.59	300	133	4.12

Tabelle 10

7-Methoxy-2'-hydroxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

Messung bei $p_H = 3$ $c = 10^{-4}$ Mol/Liter $d = 0.1$ cm

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	0		445	245	4.39
750	0		440	221	4.34
700	0		435	189	4.28
650	3	2.48	430	175	4.24
600	6	2.78	420	126	4.10
550	10	3.00	410	111	4.05
520	14	3.15	400	129	4.11
500	22	3.34	390	145	4.16
490	34	3.53	380	136	4.13
485	47	3.67	370	118	4.07
480	72	3.86	360	102	4.01
475	96	3.98	350	82	3.91
470	184	4.26	340	66	3.82
465	237	4.37	330	58	3.76
460	258	4.41	320	49	3.69
455	271	4.43	310	47	3.67
450	268	4.43	300	56	3.75

Tabelle 11

7,4'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid

a) Messung bei $p_H = 3$

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k
800	10	3.00	440	290	4.46
750	7	2.85	435	241	4.38
700	5	2.70	430	204	4.31
650	3	2.48	425	168	4.23
600	0		420	144	4.16
550	0		415	114	4.06
500	10	3.00	410	94	3.97
495	23	3.36	400	69	3.84
490	37	3.57	390	58	3.76
485	93	3.97	380	56	3.75
480	148	4.17	370	55	3.74
475	225	4.35	360	54	3.73
470	298	4.47	350	51	3.71
465	379	4.58	340	45	3.65
460	392	4.59	330	42	3.62
455	381	4.58	320	47	3.67
450	359	4.55	310	52	3.72
445	321	4.51	300	52	3.72

Tabelle 11 (Fortsetzung)

b) Messung bei $p_H = 8$

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	4	2.60	450	93	3.97
750	3	2.48	440	99	4.0
700	4	2.60	430	104	4.02
650	8	2.90	420	108	4.03
600	9	2.95	410	114	4.06
580	10	3.00	400	121	4.08
560	11	3.04	390	126	4.10
540	12	3.08	380	128	4.11
530	14	3.15	370	124	4.09
520	18	3.26	360	119	4.08
510	24	3.38	350	113	4.06
500	35	3.54	340	109	4.04
490	44	3.64	330	102	4.01
480	55	3.74	320	100	4.00
470	67	3.83	310	102	4.01
460	83	3.92	300	110	4.04

Tabelle 12

7,2'-Dimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid.

a) Messung bei $p_H = 3$

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k
800	10	3.00	420	68	3.83
750	9	2.95	410	72	3.86
700	8	2.90	400	93	3.97
650	8	2.90	395	112	4.05
600	7	2.85	390	125	4.10
550	9	2.95	385	141	4.15
520	10	3.00	380	151	4.18
500	14	3.15	375	160	4.20
480	24	3.38	370	168	4.23
475	39	3.59	365	171	4.24
470	56	3.75	360	168	4.23
465	68	3.83	350	155	4.19
460	77	3.89	340	132	4.12
455	84	3.92	330	105	4.02
450	88	3.94	320	89	3.95
445	86	3.93	310	79	3.90
440	85	3.93	300	66	3.82
430	72	3.86			

Tabelle 12 (Fortsetzung)

b) Messung bei $p_H = 8$

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
800	0		425	103	4.01
750	0		420	103	4.01
700	0		415	102	4.01
650	0		410	101	4.00
600	0		400	100	4.00
550	0		390	101	4.00
520	3	2.48	380	104	4.02
500	10	3.00	370	108	4.03
490	19	3.28	360	107	4.03
480	31	3.49	350	104	4.02
470	47	3.67	340	99	4.00
460	65	3.81	330	91	3.96
450	83	3.92	320	84	3.92
440	95	3.98	310	76	3.88
430	102	4.01	300	74	3.87

Tabelle 13

7,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat.

Messung in 0,5n Perchlorsäure $c = 10^{-4}$ Mol/Liter $d = 0,1$ cm

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
600	0		370	112	4.05
550	0		365	94	3.97
500	0		360	75	3.88
470	7	2.85	355	54	3.73
460	32	3.51	350	38	3.58
450	72	3.86	345	30	3.48
440	140	4.15	340	28	3.45
435	165	4.22	335	32	3.51
430	198	4.30	330	35	3.54
425	218	4.34	325	34	3.53
420	230	4.36	320	31	3.49
415	233	4.37	310	18	3.26
410	228	4.36	300	4	2.60
405	225	4.35	290	0	
400	212	4.33	280	0	
395	196	4.29	270	8	2.90
390	182	4.26	265	39	3.59
385	172	4.24	260	138	4.14
380	153	4.18	255	167	4.22
375	134	4.13	250	164	4.21
			245	123	4.09

Tabelle 14

7,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat in 0.5n Perchlorsäure

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k
600	9	2.95	375	145	4.16
550	10	3.00	370	144	4.16
500	13	3.11	365	141	4.15
480	19	3.28	360	138	4.14
470	23	3.36	350	125	4.10
460	43	3.63	340	108	4.03
450	63	3.80	330	87	3.94
440	76	3.88	320	69	3.84
430	93	3.97	310	54	3.73
425	103	4.01	300	45	3.65
420	113	4.05	290	36	3.56
415	122	4.09	285	34	3.53
410	132	4.12	280	38	3.58
405	141	4.15	275	51	3.71
400	148	4.17	270	75	3.88
395	152	4.18	265	110	4.04
390	154	4.19	260	153	4.18
385	155	4.19	255	161	4.21
380	153	4.18	250	141	4.15

Tabelle 15

5,4'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat in 0.5n Perchlorsäure

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k	λ [m μ]	$E \cdot 10^3$	log k
600	0		345	135	4.13
550	0		340	148	4.17
500	7	2.85	335	158	4.20
480	10	3.00	330	159	4.20
470	15	3.18	325	154	4.19
460	20	3.30	320	143	4.16
450	24	3.38	315	120	4.08
440	25	3.40	310	103	4.01
430	24	3.38	305	84	3.92
420	21	3.32	300	72	3.86
410	19	3.28	295	63	3.80
400	13	3.11	290	54	3.73
390	13	3.11	285	50	3.70
380	22	3.34	280	55	3.74
375	31	3.49	275	68	3.83
370	46	3.66	270	70	3.85
365	63	3.80	265	58	3.76
360	79	3.90	260	43	3.63
355	100	4.00	255	39	3.59
350	118	4.07	250	54	3.73

Tabelle 16

5,2'-Dimethoxy-4-phenyl-benzopyryliumperchlorat in 0.5n Perchlorsäure

$c = 10^{-4}$ Mol/Liter

$d = 0.1$ cm

$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$	$\lambda[\text{m}\mu]$	$E \cdot 10^3$	$\log k$
600	3	2.48	365	17	3.23
550	3	2.48	360	18	3.26
530	5	2.70	350	20	3.30
520	6	2.78	340	22	3.34
510	8	2.90	335	27	3.43
500	10	3.00	330	33	3.52
490	11	3.04	325	36	3.56
480	13	3.11	320	35	3.54
470	15	3.18	315	34	3.53
460	17	3.23	310	34	3.53
450	18	3.25	305	35	3.54
445	17	3.23	300	37	3.57
440	17	3.23	295	41	3.61
430	16	3.20	290	50	3.70
420	15	3.18	285	70	3.84
410	13	3.11	280	104	4.02
400	11	3.04	275	144	4.16
390	10	3.00	270	149	4.17
385	10	3.00	265	133	4.12
380	11	3.04	260	121	4.08
375	14	3.15	255	84	3.92
370	16	3.20	250	71	3.85

Literaturverzeichnis

- 1) R. Willstätter u. A. Everest, A 401, 189-232 (1913)
- 2) H. Kuhn, Zeitschr.f. Elektrochemie 53/165 (1949)
- 3) H. Kuhn, Chimia IV 203 (1950)
- 4) Ch. Michaelidis u. R. Wizinger, Helv. Chim. Acta 34/1761 (1951)
- 5) R. Willstätter, B 57, 1938-1950 (1924)
- 6) R. Robinson B 67, 85 (1934)
- 7) K. Freudenberg u. P. Mailand, A 510, 201 (1934)
- 8) D. B. Limaye, Chem. Zentralblatt 1936 II, 1/85
- 9) St. v. Kostanecki, B 35, 865 (1902)
- 10) H. Snyder u. Z. Wicks, Org. Synth. III 186 (1955)
- 11) D. Pratt u. R. Robinson, J. Chem. Soc. 125/196 u. 197 (1924)
- 12) D. Pratt u. R. Robinson, J. Chem. Soc. 125/203 (1924)
- 13) Ch. Michaelidis u. R. Wizinger, Helv. Chim. Acta 34/1766 (1951)
- 14) J. Allan u. R. Robinson, J. Chem. Soc. 125/2194 (1924)
- 15) S. Schou, Helv. Chim. Acta 10/907-915 (1927)
- 16) H. Decker u. Th. v. Fellenberg, B 40, 3317 (1907)
- 17) A. Russel u. J. Frye, Org. Synth. 21, 22-27 (1941)
- 18) K. Wallenfels, B 75, 790 (1942)
- 19) R. Adams u. J. Levine, J. Am. Soc. 45, 2376 (1923)
- 20) K. Freudenberg u. L. Orthner, B 55, 1749 (1922)
sowie Zahn, B 43, 215 (1910) Anmerkung
- 21) P. Friedländer u. J. Neudörfer, B 30, 1080 (1887)
- 22) E. Besthorn u. E. Banzhaf, B 27, 3042 (1884)
- 23) K. Rosenmund u. W. Schnurr, A 460, 88 (1928)
- 24) G. Wittig, Angew. 53, 243 (1940)
- 25) R. Adams u. Th. Bockstahler, J. Am. Soc. 74, 5347 (1952)
- 26) v. Auwers, A 408, 246 (1915)
- 27) E. Ott u. E. Nauen, B 55, 925 (1922)

Lebenslauf

Am 8. November 1928 wurde ich als zweites Kind des Handelsvertreters Johann Hille und dessen Ehefrau Hildegard geb. Waurick in Grosschönau geboren.

Von September 1934 bis Juli 1939 besuchte ich die fünfklassige Volksschule in Warnsdorf VIII und trat im September 1939 in die Oberschule für Jungen in Warnsdorf ein. Bis zu der am 13. 1. 1945 erfolgten Einberufung zur Wehrmacht war ich Schüler dieser Lehranstalt und besuchte nach der durch die Kriegsergebnisse und die Ausweisung bedingten Unterbrechung die Oberschule in Dillingen von Januar 1947 an, wo ich 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Das Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1949/50 an der Hochschule Dillingen und setzte es im Wintersemester 1950/51 an der Hochschule Regensburg fort. Im November 1952 legte ich dort die Diplomvorprüfung ab. Der Diplomhauptprüfung unterzog ich mich am 11. 2. 1955 an der Universität München und führte anschliessend im Institut für anorganische Chemie der Hochschule Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Klement meine Diplomarbeit durch. Im Februar 1956 begann ich die Doktorarbeit am Institut für organische Chemie der Hochschule Regensburg und beendete sie im Dezember 1957 im Chemischen Labor der Universität München.

